

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 26 • HEFT 4 • JUNI 1936

Bahnvalenz und Richtungseigenschaften in der Theorie der chemischen Bindung. II¹⁾

Von Gertrud Nordheim-Pöschl

(Schluß)

(Mit 3 Figuren)

II. Mehratomige Moleküle

Als typisches Beispiel²⁾ mehratomiger Moleküle behandeln wir die einfachsten Kohlenwasserstoffe mit einem und zwei C-Atomen. Die ursprüngliche Spinvalenztheorie, die zur Behandlung dieser Moleküle den richtungsunabhängigen, vierwertigen ⁵S-Term des C-Atoms heranzog, konnte naturgemäß keine ausreichende Begründung für deren Richtungseigenschaften liefern. Diese sind hauptsächlich erstens die Tetraederkonfiguration³⁾ des CH₄, zweitens die nicht freie Drehbarkeit der Doppelbindung im C₂H₄. Das Hauptproblem, das sich eine Erweiterung der Heitler-Londonschen Theorie für diese Moleküle zu stellen hat, ist daher eine Erklärung dieser zwei Punkte, und zwar wieder ohne eine Entkopplung der Elektronen im Atom vorzunehmen. Dies wird durch unseren neuen Ansatz nun ohne weiteres geleistet. Wie wir im Rahmen einer allgemeinen Diskussion der oben genannten Moleküle sehen werden, ergibt sich wieder, daß die Wechselwirkung von Zuständen mit den C-Atomen im ³P bzw. ⁵S zur Ableitung der obigen Resultate voll-

1) Dissertation der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Göttingen.

2) Die Behandlung anderer mehratomiger Moleküle (z. B. H₂O, H₂O₂, N₂H₄, NH₃ usw.) könnte analog vor sich gehen. Für die Größe der Bindungsenergie der Stickstoffverbindungen ist allein der ⁴S-Term des N-Atoms maßgebend. Für die Richtungseigenschaften wären allerdings wieder die bahnenarteten D- und P-Terme hinzuzuziehen. Die Eigenschaften von mehratomigen Sauerstoffverbindungen werden sich schon mit Hilfe des richtungsentarteten ³P-Terms allein entwickeln lassen, denn es ist plausibel, daß Singlettzustände um so weniger zur Bindung beitragen, aus je mehr Atomen die Moleküle bestehen.

3) Es sei bemerkt, daß die Tetraederkonfiguration von CH₄ allein es noch nicht erforderlich machen würde, eine Richtungsabhängigkeit der CH-Bindungen anzunehmen, da die Abstoßung der vier H-Atome, die um ein relativ dünnes C-Atom angeordnet sind, eine solche Konfiguration bereits erzwingt. Man wird aber natürlich gern diesen charakteristischen Zug der anderen Theorien der Bindung auch von der Heitler-London-Seite aus wiederfinden.

kommen ausreicht, wobei der 5S -Term im wesentlichen für die Größe der Bindungsenergie, der 3P -Term für die Richtungseigenschaften der Moleküle verantwortlich ist.

§ 5. Bindungsenergie und Richtungseigenschaften von CH_2 , CH_3 , CH_4

a) Allgemeine Bemerkungen. Molekülmodelle

Zur Behandlung der CH_i -Gruppen seien folgende allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt. Wir setzen für alle CH_i die Atomabstände $C-H$ gleich. Da die Abhängigkeit von den Atomabständen allein in den Integralen enthalten ist, bedeutet das, daß in dem Koordinatensystem z' , $0 < \vartheta \leq \pi$, $0 < \varphi \leq 2\pi$ (vgl. § 1), in das wir uns die Moleküle eingebettet denken, entsprechende Integrale immer gleich sein sollen. Das C -Atom durchlaufe den 3P - und den 5S -Zustand¹⁾. Die H -Atome seien immer im Grundzustand 1S und die Abstoßung zwischen ihnen werde vernachlässigt. Die räumliche Anordnung der Einzelatome im Molekül wird durch die Winkel der einzelnen CH -Richtungen beschrieben, von denen die Bindungsenergie noch explizit abhängen wird. Wir werden versuchen, die Säkularprobleme von vornherein durch Symmetriebetrachtungen und durch Wahl des günstigsten Koordinatensystems zu vereinfachen.

CH_2 : Wir wählen als z' -Achse die Winkelhalbierende der beiden CH -Richtungen; ϑ sei der Winkel von CH gegen die z' -Achse. Unterschieden werden H_I und H_{II} durch die Azimute φ und $\varphi + \pi$ (vgl. Fig. 3a).

CH_3 : Das räumliche Modell des CH_3 -Radikals ist eine gleichseitige Pyramide mit den drei H -Atomen in der Basisebene und dem C -Atom als Spitze. Der Winkel zwischen der Höhe der Pyramide, die unsere z' -Achse sein soll, und den CH -Richtungen sei ϑ ; für $\vartheta = 90^\circ$ geht die Pyramide in ein ebenes Modell über. Die Azimute von H_I , H_{II} , H_{III} sind φ , $\varphi + \frac{2\pi}{3}$, $\varphi + \frac{4\pi}{3}$ (vgl. Fig. 3b).

CH_4 : Als Molekülmodell des CH_4 soll zunächst ein reguläres Tetraeder²⁾ angenommen werden. Daß die Bindungsenergie wirklich

1) Man kann sich qualitativ überlegen, daß durch Mitnahme des 1D -Terms trotz hoher Richtungsentartung die Bindungsenergie der CH_i -Gruppen nicht sehr geändert wird, da durch die abstoßenden Schallenglieder in der Diagonale die die Bindung verstärkenden Nichtdiagonalglieder kompensiert werden. Der 1D -Term trägt natürlich zur Richtungsabhängigkeit der Bindungsenergie bei. Für die tiefsten Zustände liefert er aber nichts, was über die Wirkung der 3P - und 5S -Terms hinausgeht. Daher soll er für alles folgende außer acht gelassen werden.

2) Modelle mit anderen Symmetrieeigenschaften, wie etwa eine vierseitige Pyramide mit dem C -Atom als Spitze, die speziell auch in ein ebenes Viereck mit dem C -Atom im Mittelpunkt ausarten kann, können natürlich ebenso nach unserer Methode behandelt werden. Es ergibt sich aber mit

richtungsabhängig ist, werden wir in δ) dadurch zeigen, daß wir eine Störungsrechnung für Nachbarlagen zum Tetraeder durchführen.

Im Tetraeder bilden die H -Atome die vier Ecken, das C -Atom liegt im Schwerpunkt. Legt man die z' -Achse durch C und H_I (vgl. Fig. 3c),

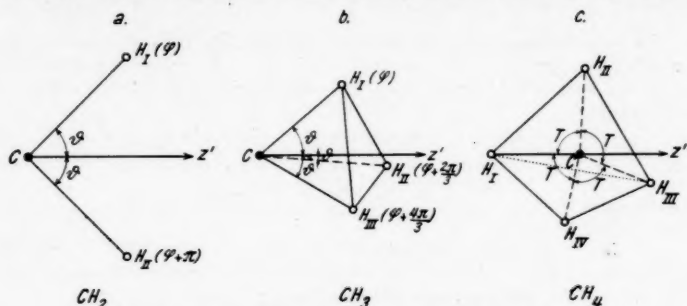


Fig. 3. Molekülmodelle für CH_2 , CH_3 , CH_4

so werden die Winkelkoordinaten der H -Atome ($T = 109,5^\circ$ ist der Tetraederwinkel, d. h. der Winkel, den zwei CH -Richtungen miteinander einschließen)

$$H_I: \vartheta = 0, \varphi; H_{II}: \vartheta = T, \varphi; H_{III}: \vartheta = T, \varphi + \frac{2\pi}{3};$$

$$H_{IV}: \vartheta = T, \varphi + \frac{4\pi}{3}.$$

Das C -Atom im 3P -Zustand habe wieder die beiden Valenzelektronen 3 und 4, während die beiden s -Elektronen 1 und 2 eine abgeschlossene Schale bilden (Spinfunktion [12]). Die drei E. F. $u_1(34)$, $u_0(34)$, $u_{-1}(34)$, die zum 3P -Zustand gehören, geben Anlaß zu der räumlichen Richtungsentartung des Problems (dreireihige Säkulargleichung, vgl. § 1).

Als Ausgangsfunktionen wählen wir gleich die „in bestimmten Richtungen großen“ Linearkombinationen

$$(5,1) \quad x \sim f(r)x = \frac{1}{2}(u_1 + u_{-1}); \quad y \sim f(r)y = \frac{1}{2i}(u_1 - u_{-1}); \quad z \sim f(r)z = u_0.$$

denselben Parametern stets eine kleinere Bindungsenergie als für die Tetraederkonfiguration. Da dies in der Literatur schon so oft untersucht worden ist und mit unserer Methode kein neues Ergebnis herauskommt, wollen wir uns hier für das CH_4 auf die Diskussion des Tetraeders und seiner Stabilität gegenüber Nachbarlagen beschränken.

Bezüglich der Tetraederstruktur des CH_4 vgl. z. B. L. Pauling, Journ. Am. Chem. Soc. 53. S. 1367. 1931; I. C. Slater, Phys. Rev. 37. S. 481. 1931; 38. S. 1109. 1931; S. van Vleck, Journ. of Chem. Phys. 1. S. 177, 219. 1933; 2. S. 20, 297. 1934. Allerdings werden in diesen Arbeiten die Richtungseigenschaften mit Hilfe der Wechselwirkung der entkoppelten Elektronen der sp^3 -Konfiguration mit den H -Atomen untersucht. Die s^2p^2 -Konfiguration, die bei uns allein für die räumliche Struktur des CH_4 verantwortlich ist (da wir die richtungsabhängigen Terme der sp^3 -Konfiguration als zu hoch angeregt nicht mitnehmen), scheidet dort als „Valenzzustand“ völlig aus.

Für ein H -Atom auf der z -Achse geben diese die A.I. (vgl. auch Anhang)

$$H_x = H_y = H_z = H_1; \quad H_z = H_0$$

(und entsprechend die C.I. D_0, D_1), wo

$$H_m = (CH)_m = (CH_{II})_m = \dots = \int u_{cm}(34) u_{H_1}(I) \mathcal{H} u_{cm}(I4) u_{H_1}(3).$$

In der Störungsrechnung werden natürlich die E.F. im molekülfesten (gestrichenen) System (nicht orientiert auf die CH -Verbindungslinien) auftreten, die dann als Linearkombinationen der Funktionen (5,1) mit Hilfe der Drehungsmatrix

$$(5,2) \quad D = \begin{vmatrix} \cos \varphi & \cos \vartheta \sin \varphi & \sin \vartheta \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \vartheta \cos \varphi & \sin \vartheta \cos \varphi \\ 0 & -\sin \vartheta & \cos \vartheta \end{vmatrix}$$

auszudrücken sind.

Ist das C -Atom im 5S -Zustand, so haben wir ein s - und drei p -Elektronen als Valenzelektronen 1 2 3 4. Mit diesen läßt sich nur eine einzige räumliche E.F. $\omega_c(1\ 2\ 3\ 4)$ (vgl. § 2) bilden. Das zugehörige A.I. ist

$$H_s = (CH)_s = \int \omega_c(1\ 2\ 3\ 4) u_H(I) \mathcal{H} \omega_c(1\ 2\ 3\ 4) u_H(1)$$

und entsprechend D_s . „Wechselwirkungsintegral“ (B -Integral) zwischen 3P und 5S -E.F. gibt es nur eines, nämlich

$$H_s = \int \omega_c(1\ 2\ 3\ 4) u_{H_1}(I) \mathcal{H} v_c(I2) z_c(34) u_{H_1}(1),$$

denn es ist

$$\int \omega_c u_H T_{ch} \mathcal{H} v_c x_c u_H = \int \omega_c u_H T_{ch} \mathcal{H} v_c y_c u_H = 0.$$

β) Spinfunktionen

Der nächste Schritt ist das Aufsuchen der Spininvarianten (1,1), die zu einem bestimmten Zustand s der betrachteten Moleküle gehören.

CH_2 : Für $s = 0$ und C im 3P gibt es nur eine Spinfunktion (C im 5S gibt keine Singletts)

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{6}} [12] [CH] [CH_{II}],$$

infolge der Raumentartung also eine dreireihige Säkulargleichung. Für $s = 1$ und C im 3P gibt es drei Spinfunktionen

$$\varphi_1 = \frac{1}{3} [12] [CH] [CL] [LH_{II}]; \quad \varphi_2 = \frac{1}{3} [12] [CH_{II}] [CL] [LH];$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{3} [12] [CL]^2 [H_1 H_{II}].$$

Zwischen diesen besteht die Relation $\varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_3$; es sind also nur zwei linear unabhängig. Wir wählen für die Rechnung die orthogonalen Kombinationen

$$\varphi_1 = (\varphi_1 + \varphi_2) \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \quad \text{und} \quad \varphi_2 = (\varphi_1 - \varphi_2) \sqrt{\frac{3}{2}}.$$

Für $s = 1$ und C im 5S hat man die Spinfunktion

$$\varphi_0 = \frac{1}{\sqrt{10}} [CH] [CH_{II}] [CL]^2.$$

Wegen der Richtungsentartung des 3P -Terms wird man also für die Triplett-zustände des CH_2 eine siebenreihige Säkulargleichung erhalten.

CH_3 : Für $s = \frac{1}{2}$, C im 3P gibt es drei linear unabhängige Spininvarianten

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{12}} [12] [CH_I] [CH_{II}] [H_{III} L]; \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}} [12] [CL] [CH_I] [H_{II} H_{III}];$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{12}} [12] [CL] [CH_{II}] [H_I H_{III}]$$

und für $s = \frac{1}{2}$, C im 5S eine Spinfunktion

$$\varphi_0 = [CH_I] [CH_{II}] [CH_{III}] [CL].$$

Zusammen mit der Richtungsentartung ergibt das eine Säkulargleichung zehnter Ordnung.

CH_4 : Die Spininvarianten für $s = 0$ sind genau dieselben wie die des CH_3 ($s = \frac{1}{2}$); man muß nur L durch H_{IV} ersetzen. Man hat also auch für CH_4 eine zehnreihige Säkulargleichung.

Alle Gleichungen werden sich durch Einführung geeigneter Linearkombinationen der E.F. stark reduzieren.

γ) Theorie der Bindungsenergie

Im Prinzip kann man nun mit Hilfe von (1,4) und (5,2) sämtliche Säkulargleichungen aufschreiben, sobald man die Wirkung aller Operatoren t_{eh} auf die verschiedenen Spinfunktionensysteme mit Hilfe der in § 1 gegebenen Rechenmethode ausgewertet hat. Bei der „Wechselwirkung“ von 3P und 5S E.F. muß man wieder ein „Spinfunktionsprodukt“ (vgl. § 2) bilden.

CH_2 : Singlett: $t_{eh} \varphi = t_{eh} \varphi = -\varphi$.

Setzt man den Winkel $\varphi = 0$, d. h. zählt man das Azimut von der Ebene des Moleküls aus, so zerfällt die dreireihige Säkulargleichung sofort vollständig und man erhält für ihre drei Wurzeln¹⁾

$$(5,3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon = 2(H_1 + D_1); \quad 2\cos^2 \vartheta (H_1 + D_1) + 2\sin^2 \vartheta (H_0 + D_0); \\ 2\sin^2 \vartheta (H_1 + D_1) + 2\cos^2 \vartheta (H_0 + D_0). \end{array} \right.$$

Da (vgl. Anhang) D_1, H_1 groß und D_0, H_0 klein sind, gibt $\varepsilon = 2(H_1 + D_1)$ jedenfalls den tiefsten Singletterm. Dieser ist unabhängig vom Winkel ϑ .

1) Es bestimmt sich z. B. mit Hilfe von (5,2)

$$\begin{aligned} H'_z &= \int z' u_H T_{eh} \mathcal{H} z' u_H = \sin^2 \vartheta \int y u_H T_{eh} \mathcal{H} y u_H \\ &\quad + \cos^2 \vartheta \int z u_H T_{eh} \mathcal{H} z u_H = \sin^2 \vartheta H_1 + \cos^2 \vartheta H_0 \end{aligned}$$

und ebenso D'_z . Schalenintegrale sind vernachlässigt.

Triplet:

	q_1	q_2			q_1	q_2
t_{ch_1}	$q_2 - q_1$	$-2q_2$	$t_{ch_1} q_0 = t_{ch_2} q_0 = -q_0$	$q_0 t_{ch_1}$	-5.2	5.2
t_{ch_2}	$q_2 + q_1$	$2q_2$		$q_0 t_{ch_2}$	5.2	5.2

Die siebenreihige Gleichung zerfällt sofort in eine dreireihige und eine vierreihige und mit $q = 0$ zerfällt die vierreihige Gleichung, in der die vom 5S -Term herrührende Zeile steht und die daher den tiefsten Triplettterm enthält, noch einmal in eine einreihige und eine dreireihige. Die (symmetrische) dreireihige Säkularmatrix für den Triplettterm ist¹⁾

$$(5,4) \begin{vmatrix} \varepsilon + 2\cos^2 \vartheta (H_1 - D_1) & + 2\sin^2 \vartheta (H_0 - D_0) & 4\sin \vartheta \cos \vartheta (H_1 - H_0) & -2\sqrt{5} \sin \vartheta H_2 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} = 0.$$

Die tiefste Wurzel dieser Gleichung kann eventuell noch unter dem tiefsten Singlett liegen. Die Abhängigkeit vom Winkel ϑ und die Größenordnung der Energie der tiefsten Terme soll weiter unten diskutiert werden.

CH₃: Die zehnstreihige Säkulargleichung für die Energie läßt sich stark reduzieren. Es werden nämlich nur solche Linearkombinationen der neun 3P -Funktionen mit der einen 5S -E. F. kombinieren, die dieselben Symmetrieeigenschaften gegenüber den Permutationen der drei H -Atome aufweisen, wie die 5S -E. F. Diese ist invariant gegenüber den Drehungen des Dreiecks der H -Atome in sich selbst. Die Linearkombinationen der 3P -Funktionen, die diese Bedingung auch erfüllen, findet man am einfachsten mit Hilfe der gruppentheoretischen Methode²⁾.

Die Drehgruppe des gleichseitigen Dreiecks (der drei H -Atome) ist isomorph zur Gruppe der geraden Permutationen von drei Elementen und hat die Ordnung 3. Die Elemente der letzteren sind die Permutationen $P = 123, 231, 312$. Die Gruppe besitzt drei einreihige irreduzible Darstellungen, von denen eine die identische Darstellung ist. E. F., die sich nach der identischen Darstellung transformieren, sind jene, die gegenüber geraden Permutationen der drei H -Atome symmetrisch sind, d. h. in sich selbst übergehen, also diejenigen, die wir suchen.

1) Mit ε ist wieder die Anregungsenergie von 4,3 Volt des 5S -Terms über dem Grundzustand gemeint.

2) Für die hier verwendeten, allgemein bekannten Sätze der Gruppen- und Darstellungstheorie sei verwiesen auf die Monographien: E. Wigner, Gruppentheorie, Sammlung „Die Wissenschaft“, Vieweg, Braunschweig 1931 und E. Speiser, Gruppentheorie, 2. Aufl., Springer, Berlin 1927.

In der Gruppentheorie formuliert sich also das Problem in der Weise, daß man abzählen muß, wie oft die identische Darstellung in der reduzierten Darstellung, nach der sich die neun ursprünglichen E. F. transformieren, enthalten ist. Dies kann man entnehmen aus allgemeinen Relationen zwischen den Charakteren (Spuren = Summe der Diagonalglieder) der Matrizen, die die reduzierte Darstellung bilden.

Die neunreihigen Matrizen findet man als direktes Produkt der dreireihigen Matrizen, die die Transformationen der Spinfunktionen angeben, mit den Transformationsmatrizen der Raumbfunktionen x, y, z . Erstere gewinnt man durch Ausübung der Permutationen P auf die Spinfunktionen q_1, q_2, q_3

$$P_{q_i} = \sum_k c_{ik} q_k.$$

Man findet, daß die drei Matrizen $|c_{ik}|$ die Charaktere 3, 0, 0 haben.

Die geraden Permutationen der Raumbfunktionen werden vermittelt durch die drei Drehungen in der Ebene um $\varphi = 0$ ($P = 123$), $\varphi = \frac{2\pi}{3}$ ($P = 231$)

$\varphi = \frac{4\pi}{3}$ ($P = 312$). Die Darstellung der letzteren erhält man aus den Matrizen (5,2) mit $\vartheta = 0$ und den genannten φ -Werten. Das Charaktersystem dieser Matrizen ist wieder 3, 0, 0.

Die Matrizen des direkten Produkts haben das Charaktersystem 9, 0, 0. Danach liefern die Charakterrelationen¹⁾ und die Charaktertafel der irreduziblen Darstellungen der Permutationsgruppe²⁾ das Ergebnis, daß die identische Darstellung in der reduzierten dreimal vorkommt.

Die drei gesuchten E. F. findet man mittels eines Ansatzes mit unbestimmten Koeffizienten $f_i = \sum_{i,k} a_{ik} \psi_k$ ($i = 1, 2, 3$; $k = 1, 2, \dots, 9$; ψ_k sind die neun ursprünglichen ³ P -Funktionen). Da sich die f_i bei Ausübung der Permutationen P reproduzieren müssen ($P f_i = f_i$) und da man die Transformationsmatrizen der ψ_k kennt, bekommt man genügend viele Bestimmungsgleichungen, aus denen man die a_{ik} durch Koeffizientenvergleich berechnen kann.

Die in dieser Weise bestimmten orthogonalen und normierten E. F. sind

$$(5,5) \quad \begin{cases} f_1 = \dots \frac{1}{\sqrt{6}} \{x(q_2 - q_3) + \sqrt{3} y(q_2 + q_3)\}, \\ f_2 = \dots \frac{1}{\sqrt{6}} \{\sqrt{3} x(q_2 + q_3) - y(q_2 - q_3)\}, \\ f_3 = \dots \frac{1}{\sqrt{6}} \{z(3q_1 + 2q_2 + q_3)\}. \end{cases}$$

x, y, z beziehen sich hierin für jedes H -Atom auf die entsprechende CH-Richtung und sind mit Hilfe von (5,2) und den in α) eingeführten Koordinaten der H -Atome (das Azimut φ kann wieder von Null an gezählt werden), umzutransformieren. Die mit den E. F. (5,5) kombinierende ⁵S-E. F. ist

$$(5,6) \quad f_0 = \dots \sum_P \eta_P P \omega_c (1 \ 2 \ 3 \ 4) u_{H_I} (I) u_{H_{II}} (II) u_{H_{III}} (III) \varphi_0.$$

1) Vgl. z. B. E. Wigner (a. a. O.), S. 95.

2) Vgl. z. B. E. Speiser (a. a. O.), S. 151 ff.

Zur Aufstellung der Säkulargleichung benötigen wir noch die Wirkung der Austauschoperatoren \mathcal{L}_{eh_i} auf die Spinfunktionen. Es ist:

	$\varphi_2 + \varphi_3$	$\varphi_2 - \varphi_3$	$3\varphi_1 + 2\varphi_2 + \varphi_3$	$\varphi_1\varphi_2 = \varphi_3\varphi_4 = -\frac{1}{2}$	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4
\mathcal{L}_{eh_1}	$\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3$	$-\varphi_1 - 3\varphi_2 - 2\varphi_3$	$-2\varphi_1 + 2\varphi_3$	$\varphi_1\varphi_2 = 0$	$q_0\mathcal{L}_{eh_1}$	0	0	-5.2
\mathcal{L}_{eh_2}	$-\varphi_2 - \varphi_3$	$2\varphi_1 + 3\varphi_2 - \varphi_3$	$-2\varphi_1 + 2\varphi_3$	$\varphi_1\varphi_3 = 0$	$q_0\mathcal{L}_{eh_2}$	0	-5.2	-5.2
\mathcal{L}_{eh_3}	$\varphi_2 - \varphi_1$	$2\varphi_3 + \varphi_2 - \varphi_1$	$-2\varphi_1 - 4\varphi_2 - 2\varphi_3$	$\mathcal{L}_{eh_1}q_0 = \mathcal{L}_{eh_2}q_0 = \dots = -q_0$	$q_0\mathcal{L}_{eh_3}$	-5.2	-5.2	0

Dann wird die gesuchte vierreihige Gleichung¹⁾ (die E. F. sind orthogonal und normiert):

$$\begin{aligned}
 & \left(\varepsilon - \frac{3}{2} D_1 - \frac{1}{2} H_1 \right. \\
 & + \frac{3}{2} \{ \cos^2 \vartheta (H_1 - D_1) + \sin^2 \vartheta (H_0 - D_0) \} - \sqrt{3} \sin \vartheta (H_1 - H_0) \quad 0 \quad \left. \sqrt{\frac{5}{2}} \sin \vartheta H_2 \right. \\
 & \dots \dots \dots \quad \varepsilon - \frac{3}{2} D_1 + H_1 + \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta (H_1 - H_0) \\
 & \dots \dots \dots \quad - \frac{3}{2} (\cos^2 \vartheta D_1 + \sin^2 \vartheta D_0) \quad - \frac{5}{2} \sin \vartheta \cos \vartheta (H_1 - H_0) \quad - \sqrt{\frac{15}{2}} \sin \vartheta H_2 \\
 & \dots \dots \dots \quad \dots \dots \dots \quad \varepsilon - 2 \{ \sin^2 \vartheta (H_1 + D_1) + \cos^2 \vartheta (H_0 + D_0) \} \quad - \frac{5}{2} \sqrt{\frac{15}{2}} \cos \vartheta H_2 \\
 & \dots \dots \dots \quad \dots \dots \dots \quad \dots \dots \dots \quad \dots \dots \dots \quad \varepsilon - 3 (H_2 + D_2) + e
 \end{aligned}$$

(5,7) 0 =

1) Die nicht mit f_0 kombinierenden E. F. liefern sicher höher liegende Molekülterme und interessieren hier nicht weiter.

Die tiefste Wurzel gibt die chemische Bindungsenergie der CH_3 -Gruppe wieder. Ihre Größenordnung und Abhängigkeit von ϑ wird weiter unten [in δ] diskutiert.

CH_4 : Mit dem Molekülmodell des symmetrischen Tetraeders für CH_4 kann man die zehnstufige Säkulargleichung ganz analog zu der des CH_3 reduzieren.

Diesmal haben wir die neunstufige Gleichung für die 3P -Funktionen als reduzierbare Darstellung der Tetraedergruppe (oder Gruppe der geraden Permutationen von vier Elementen) aufzufassen und wieder zu untersuchen, wie oft die identische Darstellung (Invarianz der E. F. gegen Verdrehungen des Tetraeders in sich selbst) in dieser vorkommt; denn nach der identischen Darstellung transformiert sich die $^3\text{SE. F.}$

Die Tetraedergruppe hat die Ordnung $\frac{4!}{2} = 12$ und zerfällt in 4 Klassen:

$$P_1 = (1)(2)(3)(4); \quad P_2 = (12)(34); \quad P_3 = (123)(4); \quad P_4 = (124)(3)$$

seien Permutationen aus je einer der Klassen. Nach allgemeinen Sätzen sind die Charaktere aller Matrizen, die Permutationen derselben Klasse darstellen, die gleichen; man hat also die Charaktere je einer Matrix einer Klasse zu bilden.

Für die Spinfunktionen braucht man wieder

$$P_\tau e_i = \sum_k c_{ik}^\tau e_k \quad (i, k = 1, 2, 3; \quad \tau = 1, 2, 3, 4).$$

Die gesuchten Matrizen $|c_{ik}^\tau|$ haben das Charaktersystem 3, -1, 0, 0.

Die dreireihige Darstellung der Raumdrehungen, die das Tetraeder in sich überführen, kann man angeben durch Spezialisierung der Eulerschen Winkel in der allgemeinen Darstellung im Raum¹⁾. Und zwar entsprechen die Permutationen (T ist der Tetraederwinkel):

$$(5,9) \quad \begin{cases} P_1: \varphi = 0, \quad \vartheta = 0, \quad \psi = 0; & P_2: \varphi = \frac{2\pi}{3}, \quad \vartheta = T, \quad \psi = -\frac{\pi}{3} \\ P_3: \varphi = 0, \quad \vartheta = T, \quad \psi = \frac{\pi}{3}; & P_4: \varphi = 0, \quad \vartheta = T, \quad \psi = -\frac{\pi}{3}. \end{cases}$$

Setzt man die Wertetripel (5,9) in (5,8) ein, so erhält man die vier dreireihigen Transformationsmatrizen der Ortsfunktionen mit dem Charaktersystem 3, -1, 0, 0.

Die Bildung des direkten Produkts liefert für die neunstufigen Matrizen das Charaktersystem 9, 1, 0, 0. Mit Charaktertafel²⁾ und Charakterrelationen³⁾ kann man feststellen, daß die identische Darstellung in der reduzierbaren nur einmal vorkommt.

1) Die Transformationsmatrix M sei hier hingeschrieben.

$$(5,8) \quad M = \begin{vmatrix} \cos \varphi \cos \psi - \cos \vartheta \sin \varphi \sin \psi & -\sin \varphi \cos \psi - \cos \vartheta \cos \varphi \sin \psi & \sin \vartheta \sin \psi \\ \cos \varphi \sin \psi + \cos \vartheta \sin \varphi \cos \psi & -\sin \varphi \sin \psi + \cos \vartheta \cos \varphi \cos \psi & -\sin \vartheta \cos \psi \\ \sin \vartheta \sin \varphi & \sin \vartheta \cos \varphi & \cos \vartheta \end{vmatrix}.$$

Die Spur ist $\chi = \cos(\varphi + \psi)(1 + \cos \vartheta) + \cos \vartheta$.

2) E. Speiser (a. a. O.), S. 184.

3) E. Wigner (a. a. O.), S. 95.

Das bedeutet, daß für die Bindungsenergie des CH_4 nur eine zweireihige Säkulargleichung resultiert. Die Linearkombination der 3P -Funktionen, die mit der 5S -Funktion

$$(5,10) \quad \psi_s = \sum_P \eta_P P_{\omega c} (1\ 2\ 3\ 4) u_{H_I}(I) u_{H_{II}}(II) u_{H_{III}}(III) u_{H_{IV}}(IV) \varrho_0$$

kombiniert, findet man (durch einen Ansatz mit unbestimmten Koeffizienten) zu

$$(5,11) \quad \psi_P = \dots \frac{1}{\sqrt{12}} (2x\varrho_1 + \frac{2\sqrt{3}}{3}y(\varrho_1 + 2\varrho_2) + \frac{\sqrt{6}}{3}z(\varrho_1 + 2\varrho_2 + 3\varrho_3).$$

Darin beziehen sich die x, y, z wieder für jedes H -Atom auf die entsprechende CH -Richtung; sie sind mit (5,2) und den gegebenen Koordinaten der H -Atome umzutransformieren.

Zur Aufstellung der Säkulargleichung brauchen wir noch die Tabellen für die Austauschoperatoren:

	ϱ_1	ϱ_2	ϱ_3
$t_{c h_1}$	$-\varrho_1$	$-\varrho_2$	$\varrho_1 + 2\varrho_2 + 2\varrho_3$
$t_{c h_2}$	$-\varrho_1$	$\varrho_1 + \varrho_2 - \varrho_3$	$-\varrho_1 - 2\varrho_3$
$t_{c h_3}$	$-2\varrho_2 - \varrho_3$	$\varrho_3 + \varrho_2 - \varrho_1$	$-\varrho_3$
$t_{c h_4}$	$2\varrho_1 + 2\varrho_2 + \varrho_3$	$-\varrho_2$	$-\varrho_3$
		ϱ_1	ϱ_2
$\varrho_1 \varrho_2 = \varrho_2 \varrho_1 = -\frac{1}{2}$	$\varrho_0 t_{c h_1}$	0	0
$\varrho_1 \varrho_3 = 0$	$\varrho_0 t_{c h_2}$	0	-5.2
$t_{c h_1} \varrho_0 = t_{c h_2} \varrho_0 = \dots = -\varrho_0$	$\varrho_0 t_{c h_3}$	-5.2	-5.2
	$\varrho_0 t_{c h_4}$	-5.2	0
		ϱ_3	
			0
			0
			-5.2
			-5.2

Dann wird mit (5,10) und (5,11) die zweireihige Säkulargleichung für CH_4 :

$$(5,12) \quad \begin{vmatrix} \varepsilon - 4(D_s + H_s) + e & -2\sqrt{10}H_2 \\ \dots & \varepsilon - \frac{8}{3}(H_1 - H_0) - \frac{8}{3}D_1 - \frac{4}{3}D_0 \end{vmatrix}$$

und die Bindungsenergie:

$$(5,13) \quad \begin{cases} \varepsilon = 2(D_s + H_s) - \frac{3}{2} + \frac{4}{3}(H_1 - H_0) + \frac{4}{3}D_1 + \frac{2}{3}D_0 \\ \pm \sqrt{\left[2(D_s + H_s) - \frac{3}{2} - \frac{4}{3}(H_1 - H_0) - \frac{4}{3}D_1 - \frac{2}{3}D_0\right]^2 + 40H_2^2}. \end{cases}$$

(Über ihre absolute Größe vgl. weiter unten.)

δ) Stabilität des Tetraeders

Die Formel (5,13) liefert nur die Energie der Tetraederkonfiguration und es wäre, genau genommen, noch zu beweisen, daß alle anderen Anordnungen eine kleinere Bindungsenergie ergeben. Wir wollen hier nur zeigen, daß das Tetraeder gegenüber kleinen Verrückungen der einzelnen H -Atome stabil bleibt.

Hierzu denken wir uns z. B. das Atom H_i um die Winkel ϑ, φ aus der Tetraederstellung herausgedreht. Dann würde sich die zehnerreihige Säkulargleichung nicht mehr reduzieren lassen. Für kleine Winkel werden aber die Nichtdiagonalglieder zwischen den für Tetraedersymmetrie streng zerfallenden Teilmatrizen in erster Näherung vernachlässigbar bleiben¹⁾. Es genügt also die Abänderung der zweireihigen Gl. (5,12) allein zu berücksichtigen.

Mit den Koordinaten ϑ, φ statt $0,0$ für H_1 wird die Säkulargleichung (wir wollen die C. L. für diese Rechnung beiseite lassen):

$$(5,14) \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon - 4 H_2 + e \qquad \qquad \qquad - (3 + \cos \vartheta) \sqrt{\frac{5}{2}} H_1 \\ \qquad \qquad \qquad \varepsilon - 2 (H_1 - H_0) - \frac{1}{3} (2 \cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) (H_1 - H_0) \\ \varepsilon - a \qquad \qquad \qquad - c + \cos \vartheta \cdot \sqrt{\frac{5}{2}} H_1 \\ \varepsilon - b - \frac{1}{3} (2 \cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) (H_1 - H_0) \end{array} \right\} = 0,$$

die natürlich für $\vartheta = 0$, $\varphi = 0$ in (5,12) übergeht.

Wir schreiben (5,14) in der Form:

$$\begin{aligned} f(\vartheta, \varphi) = & s^2 - \varepsilon \left[a + b + \frac{1}{3} (2 \cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) (H_1 - H_0) \right] \\ & + a b + \frac{1}{3} a (2 \cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) (H_1 - H_0) \\ & - 2 \left\{ c^2 + 2c \sqrt{\frac{5}{2}} \cos \vartheta H_2 + \frac{5}{2} \cos^2 \vartheta H_3^2 \right\} = 0. \end{aligned}$$

φ kommt hier nicht vor, also ist $\frac{\partial f}{\partial \varphi} = \frac{\partial e}{\partial \varphi} = 0$; ferner ist

$$0 = \frac{\partial f}{\partial \vartheta} = 2\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta} \left[\right] + \frac{1}{3} \varepsilon \cdot 6 \sin \vartheta \cos \vartheta (H_1 - H_0) - \frac{1}{3} 6 a \sin \vartheta \cos \vartheta (H_1 - H_0) + 2c \sqrt{\frac{5}{2}} \sin \vartheta H_2 + 5 \sin \vartheta \cos \vartheta H_2^2;$$

danach wird:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta} = \frac{2(a - s) \sin \vartheta \cos \vartheta (H_1 - H_0) - \sqrt{10} c \sin \vartheta H_2 - 5 \sin \vartheta \cos \vartheta H_2^2}{2\varepsilon - [\quad]}.$$

Setzen wir hierin $\vartheta = 0$ ein, so wird $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta}\right)_{\vartheta=0} = 0$, q.e.d. Die zweite Ableitung

$$\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \vartheta^2}\right)_{\vartheta=0} = -\frac{2\varepsilon(H_1 - H_0) + 2c\sqrt{\frac{5}{2}}H_2 + 5H_2^2}{2\varepsilon - \left[a + b + \frac{2}{3}(H_1 - H_0)\right]} < 0,$$

1) Dies entspricht der üblichen ersten Näherung der Störungstheorie (Abänderung der Diagonalglieder, die hier von der Größenordnung ϑ^3 sind), während die Nichtdiagonalglieder eine Störung höherer Ordnung (hier ϑ^4) geben, wie eine längere Betrachtung zeigt.

da

$$2s > a + b + \frac{2}{3}(H_1 - H_0)$$

ist, zeigt, daß für den Wert $\vartheta = 0$, s wirklich ein Maximum ist.

Das Tetraedernmodell ist also jedenfalls gegenüber kleinen Verrückungen eines H-Atoms stabil.

e) Ergebnisse

Die Größe der Bindungsenergie für CH_2 , CH_3 , CH_4 kann man relativ gut abschätzen, da in den Säkulargleichungen für die Bindungsenergie nur wenige Integrale vorkommen, die man im wesentlichen aus den wohlbekannten Termen des CH -Moleküls berechnen kann¹⁾.

Es entstehen als CH-Terme aus C (3P) und H (2S): 2II , $^2\Sigma^-$, 4II , $^4\Sigma^-$ und aus C (3S) und H (2S): $^4\Sigma^-$, $^6\Sigma^-$. Davon sind Anziehungsterme 2II , $^2\Sigma^-$ [aus C (3P) allein] und $^4\Sigma^-$ (zweireihig). Die Bindungsenergie dieser Terme ($e = 4,3$ Volt ist wieder die Anregungsenergie des 3S -Terms) ist

$$(5,15a) \quad ^2II: e = D_1 + H_1;$$

$$(5,15b) \quad ^2\Sigma^-: e = D_0 + H_0;$$

$$(5,15c) \quad \left\{ \begin{array}{l} ^4\Sigma^-: e = \frac{D_1 + H_1 - e}{2} + \frac{D_0 - 2H_0}{2} \\ \pm \frac{1}{2} \sqrt{(D_1 + H_1 - e + D_0 - 2H_0)^2 + 4 \cdot 15 H_2^2} \end{array} \right.$$

Nach Mulliken (a. a. O.) haben diese Terme die resp. Dissoziationsenergien 2II : 4,0 Volt; $^4\Sigma^-$: 3,64 Volt und $^2\Sigma^-$: 0,8 Volt.

Über die Größenordnung der vorkommenden Integrale ist zu sagen, daß H_0 , H_1 , H_2 ; D_1 , D_0 groß und H_0 , D_0 klein sind. Setzt man wieder die C. I. etwa $\frac{1}{3}$ der entsprechenden A. I., so ergibt sich²⁾ aus (5,15a) und (5,15b) $D_0 = 0,2$; $H_0 = 0,6$; $D_1 = 1$; $H_1 = 3$ Volt. Für den $^4\Sigma^-$ -Term (5,15c) können wir die Energie noch beliebig auf $D_1 + H_1$ und H_2 verteilen. Bei einer bestimmten Annahme von Werten, die den richtigen Wert von 3,64 Volt für den $^4\Sigma^-$ -Term des CH ergeben, erhält man nach (5,13) die Bindungsenergie von CH_4 . Tab. 1 zeigt die Ergebnisse einer solchen Rechnung. Man sieht, daß der experimentelle Wert³⁾ von 16,65 für CH_4 erhalten wird mit den Integralwerten $D_1 + H_1 = 3,3$ und $H_2 = 1,2$ Volt.

Tabelle 1

$D_1 + H_1$	H_2	$\epsilon_{\text{CH}}(^4\Sigma^-)$	ϵ_{CH_4}
3,0	1,25	3,64	16,4
3,3	1,2		16,65
4,0	1,11		17,6
5,0	0,96		20,4

Tabelle 2

ϑ	ϵ_{CH_2} (Volt)	ϵ_{CH_3} (Volt)
0	5,9	12
45°	8	11,8
72°	7,9	11,2
60°	7,8	10,9
90°	6,3	7

1) Immer unter der Annahme, daß die CH-Abstände in den einzelnen CH_i die gleichen sind, was nicht streng erfüllt ist.

2) Diese kleine Rechnung soll auch als Illustration dafür dienen, wie weit die Zahlenangaben in den §§ 2, 3, 4 quantitativ gemeint sein können.

3) Vgl. Landolt-Börnstein, Phys. Chem.-Tab. 5. Aufl.

Geht man mit diesen Werten der Integrale in die drei- und vierreihigen Säkulargleichungen für CH_2 (5,4) und CH_3 (5,7) ein, so wird die Bindungsenergie dieser Radikale eine Funktion des Winkels ϑ . Da man das Maximum von ε als Funktion von ϑ allgemein nicht bestimmen kann, ist es am einfachsten, die Gleichungen numerisch für einige Werte von ϑ zu lösen, um die Größenordnung der Bindungsenergie und das Maximum von ε (ϑ) abzuschätzen. In Tab. 2 und in Fig. 4 sind die numerischen Ergebnisse dargestellt.

Der tiefste richtungsunabhängige Singletterm¹ von CH_2 (aus 3P allein) hat nach (5,3) die Energie 8 Volt, was mit dem Maximum des tiefsten Triplettzustandes zusammenfällt. So können wir also nicht entscheiden, welcher der tiefere ist¹). Für den Triplettzustand ergibt (vgl. Fig. 4) ein Winkel etwa zwischen 45° und 60° maximale Bindung.

Für CH_3 ergibt Tab. 2 und Fig. 4 ein Maximum für $\vartheta = 0$, was natürlich nicht reell sein kann. Jedoch verläuft die Energiekurve (als Funktion von ϑ) bis etwa $\vartheta = 60^\circ$

so flach, daß alle Winkel unterhalb dieses Wertes nach unseren Rechnungen als möglich erscheinen. Die Hinzunahme der $H-H$ -Abstoßung (und eventuell des 1D -Terms von C) würde sicher einen von Null verschiedenen Winkel (etwa zwischen 45° und 60°) liefern²).

Wie aus den angegebenen Daten ersichtlich, kommen die Bindungsenergien pro H -Atom für CH bis CH_4 nicht als genau gleich heraus, wenn auch die Abweichung von der Additivität gering ist³).

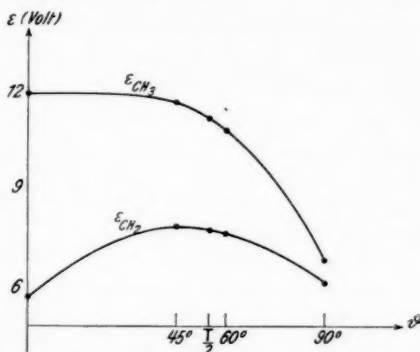


Fig. 4. Bindungsenergie von CH_2 und CH_3 als Funktion von ϑ

¹) Bei Hinzunahme des 1D -Terms würde wohl eine Aufspaltung zustande kommen und ferner auch der Singletterm richtungsabhängig werden. Jedoch wäre die Diskussion recht kompliziert.

²) W. G. Penney, Trans. Far. Soc. 31. S. 734. 1935 schließt aus Überlegungen, die sich an die Slater-Paulingsche Theorie anschließen, auf ein ebenes Modell für das CH_3 . Seine Argumente erscheinen uns aber nicht als absolut zwingend.

³) Numerische Rechnungen, auch mit kleinen Variationen der Zahlenwerte der Integrale haben immer ergeben, daß die Energiedifferenz zwischen CH_3 und CH_4 etwas größer ist als die zwischen CH_3 und CH_2 bzw. CH_2 und CH ,

Wenn auch unsere Zahlen nur eine mehr qualitative Bedeutung haben, so zeigen sie doch, daß eine strenge Additivität, wie sie bisweilen vermutet wurde, nicht zu erwarten ist.

§ 6. Die Kohlenwasserstoffe C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 .
Nicht freie Drehbarkeit der Doppelbindung

Für die Kohlenwasserstoffe mit zwei Atomen suchen wir erstens ein Verständnis des verschiedenen Verhaltens der Einfachbindung im C_2H_6 und der Doppelbindung im C_2H_4 hinsichtlich der freien oder nicht freien Drehbarkeit der CH_3 - bzw. CH_2 -Gruppen gegeneinander. Wir werden finden, daß in Übereinstimmung mit der Erfahrung die Doppelbindung starr und die Einfachbindung frei drehbar ist. Ferner geben wir wieder eine grobe Abschätzung der Bindungsenergien von C_2H_2 , C_2H_4 und C_2H_6 und der Aktivierungsenergie, die zur Verdrehung der Doppelbindung nötig ist.

a) Molekülmodelle

Für die Molekülmodelle vgl. Fig. 5 (die z' -Achse sei die $C-C$ -Verbindungsline.)

C_2H_2 ist geradlinig¹⁾ (vgl. Fig. 5a); die beiden H -Atome haben die gleichen Abstände von den beiden C -Atomen.

C_2H_4 : Der Winkel zwischen einer CH -Richtung und der CC' -Achse sei φ (vgl. Fig. 5b); außerdem wird die Energie des Moleküls noch

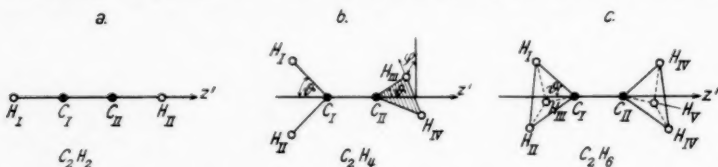


Fig. 5. Molekülmodelle für C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 .

von dem Winkel φ abhängen, um den die Ebenen der beiden CH_2 -Gruppen gegeneinander verdreht sein können (die CC -Achse liegt natürlich in beiden Ebenen). Und zwar werden wir die beiden Extremfälle $\varphi = 0$ (ebenes Modell) und $\varphi = \frac{\pi}{2}$ (eine CH_2 -Gruppe um $\pi/2$ gegen die andere verdreht) untersuchen und zeigen, daß,

welche stets als ungefähr gleich groß herauskommen. Dabei ist allerdings die Änderung des CH -Abstandes von 1,12 Å in CH (vgl. Mulliken a. a. O.) zu 1,093 Å in CH_4 (N. Ginsburg u. E. F. Barker, Phys. Rev. 47. S. 641. 1935) vernachlässigt.

1) Wie aus seinen Ultrarot- und Ramanspektren bekannt ist.

in Übereinstimmung mit der Erfahrung¹⁾, das ebene Modell das stabilere ist. Die Differenz der Bindungsenergien (für $\varphi = 0$ bzw. $\varphi = \frac{\pi}{2}$) liefert die Aktivierungsenergie für die Drehung um die CC -Achse und damit ein Maß für die Starrheit der Doppelbindung (vgl. unten).

C_2H_2 besteht aus zwei dreiseitigen Pyramiden (der Winkel zwischen einer CH -Richtung und der CC -Achse sei ϑ ; vgl. Fig. 5 c), die mit den Spitzen in der CC -Achse zusammengesetzt werden; die H -Atome einer Gruppe haben die Azimute $\varphi, \varphi + \frac{2\pi}{3}, \varphi + \frac{4\pi}{3}$. Die Bindungsenergie wird sich als unabhängig von den Drehungen der CH_3 -Gruppen um die CC -Achse erweisen. (Freie Drehbarkeit der Einfachbindung).

Die Integrale zwischen benachbarten C - und H -Atomen werden alle gleich gesetzt; die zwischen Übernachbarn sind klein und sollen vernachlässigt werden; ebenso wie wieder die $H-H$ -Abstoßung.

Die beiden C -Atome können nach unserer Grundvorstellung unabhängig voneinander den 3P - und 5S -Zustand durchlaufen. Singletts entstehen aus $^5S-^5S, ^3P-^3P, ^3P-^5S$. (Da die Moleküle alle als diamagnetisch bekannt sind, sind die stabilsten Zustände sicher Singletts).

β) Entartungsgrad der Säkulargleichungen

Die möglichen Spinzustände mit $s = 0$ seien nur aufgezählt:

C_2H_2 : $^5S-^5S$ gibt zwei linear unabhängige Spinfunktionen, ebenso $^3P-^3P$ zwei und $^3P-^5S$ eine²⁾. Weiterhin gibt die Entartung der 3P -E.F., da das Molekülmodell achsensymmetrisch ist, Anlaß zu einer zweireihigen Aufspaltung für $^3P-^3P$ (analog zu $^1\Sigma_g^+$ in C_2). $^3P-^5S$ aber ist nicht aufgespalten, da nur die $^3P_0(z)$ -Funktion mit der 5S -Funktion kombiniert (Integral A_4 in § 3). Das Säkularproblem für C_2H_2 wird also siebenreihig⁴⁾.

$$2[^5S-^5S] + 2 \cdot 2[^3P-^3P] + 1[^3P-^5S] = 7.$$

1) S. C. M. Lewis u. W. V. Houston, Phys. Rev. **44**. S. 903. 1933; A. Levin u. C. F. Meyer, J. o. S. A. and R. S. **16**. S. 137. 1933.

2) $^3P-^5S$ gibt Singletts, weil mindestens zwei H -Atome vorhanden sind, die die beiden freien Spins von C im 5S -Zustand absättigen können.

3) Hier tritt wieder ein Resonanzeffekt auf, da man nicht unterscheiden kann, welches der C -Atome im 5S - und welches im 3P -Zustand ist. Man muß die symmetrische Kombination der beiden entsprechenden Funktionen nehmen.

4) Die Singletterme anderer Symmetrie (analog $^1\Sigma_g^+$ und $^1\Pi$ -Termen), die nicht mit der Ortsfunktion $^5S-^5S$ kombinieren, liegen sicher höher und interessieren hier nicht, da wir uns auf die Bestimmung der Bindungsenergie des Grundzustandes der Kohlenwasserstoffe beschränken.

Denkt man sich einmal die CH -Integrale gleich Null gesetzt (H -Atome im Unendlichen) und einmal die CC -Integrale (die beiden CH -Gruppen getrennt), so zerfällt diese Gleichung in schon bekannte Säkularmatrizen für C_2 - bzw. CH -Terme (§§ 3 und 5).

C_2H_4 und C_2H_6 : Es genügt, diejenigen Spinfunktionen zu betrachten, die in den Vertauschungen der H -Atome einer CH -Gruppe symmetrisch sind¹⁾. Dann wird die Anzahl der linear unabhängigen Spinfunktionen für C_2H_4 : $^3S-^3S$ drei, $^3P-^3P$ drei, $^3P-^3S$ zwei; für C_2H_6 : $^3S-^3S$ vier, $^3P-^3P$ drei, $^3P-^3S$ drei; $^3P-^3P$ und $^3P-^3S$ allein geben keine stabilen Moleküle, liefern aber bei Kombination mit $^3S-^3S$ einen Beitrag zur Energie und sind wieder für die Richtungseigenschaften der Moleküle, vor allem für die nicht freie Drehbarkeit der Doppelbindung verantwortlich.

Bei dem Ansatz der Ortsfunktionen dagegen hat man die einzelnen H -Atome getrennt einzuführen, um die Integrale, die sich auf bestimmte CH -Richtungen beziehen, auf die gemeinsame z' -Achse transformieren zu können.

Außerdem sind C_2H_4 und C_2H_6 nicht mehr achsensymmetrisch gegenüber Raumdrehungen, daher durchlaufen die C -Atome einzeln die Ortsfunktionen x, y, z . Von den neun möglichen Funktionen kombinieren aber aus Symmetriegründen nur $x(C_I) - x(C_{II})$; $y(C_I) - y(C_{II})$, $z(C_I) - z(C_{II})$ mit der 3S -Funktion.

Es wird also der Entartungsgrad der Säkulargleichung²⁾

$$\text{für } C_2H_4: 3[^3S - ^3S] + 3 \cdot 3[^3P - ^3P] + 2[^3P - ^3S] = 14;$$

$$C_2H_6: 4[^3S - ^3S] + 3 \cdot 3[^3P - ^3P] + 3[^3P - ^3S] = 16.$$

Für C_2H_4 wird es zwei Säkulargleichungen geben je nachdem, ob $\varphi = 0$ oder $\varphi = \frac{\pi}{2}$ für die eine CH_2 -Gruppe ist. Ein Unterschied tritt nur auf in der neunreihigen Teilmatrix, die aus der $^3P-^3P$ -Konfiguration kommt.

In der entsprechenden neunreihigen Teilmatrix des C_2H_6 fällt der Winkel φ heraus, d. h. die Einfachbindung ist frei drehbar³⁾.

γ) Halbklassische Theorie

Die kräftigste Methode zur Reduktion solcher hochentarteter Säkulargleichungen, wie sie hier auftreten, ist die halbklassische Methode von Heitler und Schuchowitzky⁴⁾. Bei dieser groben Vereinfachung gehen allerdings feinere Züge der Valenztheorie (Ab-sättigungsmechanismus) verloren. Man kann aber erwarten, daß für das Verständnis der nicht freien Drehbarkeit und für die Abschätzung der Bindungsenergie der Moleküle im Gleichgewichtszustand der komplizierte Valenzstrichformalismus nicht notwendig ist.

1) H. Hellmann (a. a. O.); W. Heitler u. A. A. Schuchowitzky, Phys. Ztschr. d. Sowj.-Un. 3. S. 241. 1933.

2) Die vorkommenden Integrale sind die schon in §§ 2, 3 eingeführten C_i , A_i , B_i und die D_i , H_i aus § 5 ($i = s, 1, 2, 0$ usw.).

3) Dies gilt streng nur bei Vernachlässigung der $H-H$ -Wechselwirkung, die von der Verdrehung der H_3 -Gruppen gegeneinander abhängen wird und die Anlaß zu einem kleinen Korrektioneffekt geben kann.

4) S. Heitler u. A. A. Schuchowitzky, a. a. O.; W. Heitler, Ztschr. f. Phys. 79. S. 143. 1932. Sie gilt in ihrer ursprünglichen Form wieder nur für die Wechselwirkung in festen S -Zuständen.

Der Grundgedanke ist der folgende: Man denkt sich die Bestimmung der chemischen Wechselwirkung der Atome als Eigenwertproblem in kanonischen Variablen formuliert; von diesen geht man dann zu einer Art halbklassischer Theorie dadurch über, daß man alle nicht vertauschbaren Operatoren als vertauschbar auffaßt. Diese Theorie führt zu der sehr einfachen Energieformel

$$(6, 1) \quad \varepsilon = \sum_{a, b} \{C_{ab} + p_{ab}(A B)\} - \sum_{a, b, x} (A B) p_{ax} \cdot p_{bx}.$$

Darin ist p_{ab} die Anzahl der Valenzstriche zwischen A und B . Die Gesamtenergie setzt sich additiv aus den Beiträgen der einzelnen Valenzstriche zusammen. Dies entspricht grob den Erfahrungen der organischen Chemie. Darüber hinaus enthält der zweite Teil von (6, 1) noch die Aussage, daß zwei Atome A, B , die gemeinsam mit einem dritten X durch Valenzstriche verbunden sind, einander abstoßen. Man wird diejenige der reinen Valenzfunktionen (1, 1), (1, 2) zum Ausgangspunkt nehmen, deren Verteilung auf die verschiedenen p_{ab} der chemischen Strukturformel entspricht, da diese die relativ größte Bindungsenergie liefern wird.

Man kann auch das obige Verfahren erweitern auf Moleküle, bei denen nicht alle Atome in S -Zuständen sind. Es wird dann statt (6, 1) eine $g_a \cdot g_b \cdot g_c \dots$ -reihige Matrix stehen, bzw. die Integrale werden wieder von der Form (1, 6) sein.

Für jeden möglichen Ausgangszustand der C -Atome werden wir so einen ganz bestimmten halbklassischen Term bekommen (bzw. wenn der Zustand richtungsentartet ist, eine Matrix), der einer fest bestimmten Spinkonfiguration entspricht. Diese Terme kombinieren wir nun nach der Methode¹⁾ von § 2.

Die Säkulargleichungen reduzieren sich dann in folgender Weise: $^5S - ^5S$ liefert eine Zeile, $^3P - ^3P$ bei C_2H_2 zwei und bei C_2H_4 , C_2H_6 drei, $^3P - ^5S$ eine Zeile. Die resultierenden vier- bzw. fünf-reihigen Gleichungen stehen in Tab. 3. Die zwei verschiedenen Gleichungen für C_2H_4 folgen durch Einsetzen von $q = 0$, bzw. $q = \frac{\pi}{2}$ in (6, 3)²⁾.

1) Natürlich ist es eine Inkonsistenz, die Diagonalglieder und Nicht-diagonalglieder der Säkulargleichungen auf verschiedene Weise zu gewinnen, und wir sind uns der Anfechtbarkeit dieser Methode wohl bewußt. Es scheint uns aber, daß gerade diese Art der Kombination das Wesen der Verhältnisse gut charakterisiert, und die Resultate, die man erhält, sind sehr einleuchtend.

2) (6, 3) ist nur als eine Zusammenfassung der beiden Extremfälle gemeint. Für allgemeine q würde die Säkulargleichung noch hochreihiger werden, da dann auch E.F. $x(C_I) - y(C_{II})$ usw. Beiträge liefern würden.

d) Nicht freie Drehbarkeit der Doppelbindung

Würde man nun in (6, 3) die Nichtdiagonalglieder mit den kleinen Integralen B_1, B_3 vernachlässigen, so zerfiel die Gleichung in einen dreireihigen und einen zweireihigen Teil (letzteren haben wir in Tab. 3 durch Umrahmung markiert). Da der dreireihige Teil den Beitrag der Konfigurationen ${}^5S - {}^5S$ enthält, wird er schon allein die richtige Größenordnung der Bindungsenergie liefern. In dieser Teilmatrix tritt aber das Azimut φ gar nicht auf; man erhält erst eine Abhängigkeit von diesem Winkel, wenn man die Wechselwirkung mit dem zweireihigen Teil, der aus ${}^3P - {}^3P$ entspringt, berücksichtigt. Dies kann nur eine kleine Korrektion in der Energie bedingen, die gerade von derselben Größenordnung wie die Aktivierungsenergie sein wird. Schreibt man die volle Gl. (6, 3) auf, so findet man, daß der Koeffizient von ϵ^4 von φ unabhängig bleibt; die Differenz der Koeffizienten von ϵ^3 für die Winkel $\varphi = 0$ und $\varphi + \frac{\pi}{2}$ wird jedoch $4 \sin^2 \vartheta (H_1 - H_0)^2$. Dies bedingt einen Unterschied (es ist ja die Größenordnung der vorkommenden Integrale bekannt) von ungefähr 5—10% der gesamten Bindungsenergie des C_2H_4 zugunsten des ebenen Modells. Dies stimmt gut mit der Erfahrung überein¹⁾.

Unsere Theorie liefert also einwandfrei das Vorhandensein einer endlichen (wenn auch kleinen) Aktivierungsenergie zur Herausdrehung einer CH_2 -Gruppe aus der Molekülebene des C_2H_4 , und damit ein Maß für die Starrheit der Doppelbindung²⁾. Die Größe der Aktivierungsenergie hängt noch vom Winkel ϑ , unter dem die CH -Richtungen gegen die CC -Achse geneigt sind, ab.

1) Die Bindungsenergie des C_2H_4 (vgl. z. B. Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen, 5. Aufl.) ist zu etwa 22 Volt bekannt und die Aktivierungsenergie zu 0,5—1 Volt. (Vgl. Eucken u. Parts, Ztschr. f. Phys. Chem. B. 20. S. 184. 1933 oder N. Nelles u. G. B. Kistiakowsky, Journ. Am. Chem. Soc. 54. S. 2208. 1932. Letztere geben 1,15 Volt für die Aktivierungsenergie bei Drehung einer dem CH_2 entsprechenden Gruppe bei Äthylenderivaten).

2) Dies steht in Einklang mit den Untersuchungen von W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. A 144. S. 166. 1934; Proc. Phys. Soc. London 46. S. 333. 1934. Er beweist die Existenz der Starrheit der Doppelbindung mit Hilfe der Slater-Paulingschen Methode, nur geht er insofern über diese hinaus, als er die Elektroneneigenfunktionen des C -Atoms (sp^3 -Konfiguration) nicht nach Tetraederrichtungen, sondern nach allgemeinen Winkeln ϑ, φ orientiert. Der Wert der Aktivierungsenergie ist von derselben Größe wie unser Resultat. Die Atomterme der s^2p^2 -Konfiguration sind bei Penney völlig vernachlässigt.

e) Ergebnisse

Zur Abschätzung der Bindungsenergie vernachlässigen wir die Nicht-diagonalglieder, in denen nur kleine und mittelgroße Integrale (B_2, B_1, A_0) stehen. Dann zerfallen alle Säkulargleichungen wie bei C_2H_4 in dreireihige und ein- bzw. zweireihige. Die größten Wurzeln der ersteren liefern bereits die richtige Größenordnung der Bindungsenergie der Moleküle. (Die Korrektur, die sich durch Auflösen der vier- bis fünfzeiligen Gleichungen ergeben würde, beträgt nur 5–10%).

Die CH -Integrale sind ziemlich genau bestimmt (§ 5) und einige der CC -Integrale sind aus § 3 bekannt. Die übrigen Integrale lassen sich (in Einklang mit den Größenordnungsbetrachtungen; vgl. Anhang) so wählen, daß die experimentell bekannten Bindungsenergien von C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 richtig wiedergegeben werden. Es zeigt sich hierbei, daß innerhalb eines Spielraums von einem halben Volt für jedes Integral, die Resultate für die Bindungsenergie nur geringfügig schwanken.

Die hier verwendeten Werte der Integrale sind in Volt:

$$\begin{aligned} D_2 = 0,8, \quad D_1 = 1, \quad D_0 = 0,2; \quad H_2 = 2,5, \quad H_1 = 3, \quad H_0 = 0,6, \quad H_3 = 1,2; \\ C_2 = 0,75, \quad C_1 = 0,3, \quad C_1' = 0, \quad C_0 = 0,1, \quad C_{01} = 0,1, \quad C_2 = 0,3; \\ A_2 = 2,25, \quad A_1 = 1,4, \quad A_1' = -0,2, \quad A_0 = 0,3, \quad A_{01} = 0,4, \quad A_2 = 1; \\ B_0 = 0,85, \quad B_1 = 0,1 \quad B_2 = 0,2, \quad B_3 = 0, \quad B_4 = 0,9. \end{aligned}$$

Die numerischen Resultate für die Bindungsenergie von C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 nach den Gl. (6,2), (6,3), (6,4) und mit den obigen Integralwerten sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Spalte 1 enthält die Energiewerte für $\vartheta = 45^\circ$ und $\vartheta = 60^\circ$, Spalte 2 die experimentellen Werte nach Landolt-Börnstein (a. a. O.). Das Maximum der Bindungsenergie für C_2H_4 und C_2H_6 liegt nach unseren Rechnungen¹⁾ ungefähr bei $\vartheta = 60^\circ$.

Eine Übersicht über die Werte der Einfach-, Doppel-, Dreifachbindung zwischen den CC -Atomen selbst, wie sie aus unserer Theorie herauskommen, gibt Tab. 5. Um diese Werte zu erhalten, sind in Spalte 1 von den Gesamtenergien aus Tab. 4 ($\vartheta = 60^\circ$) unsere

Tabelle 4
Bindungsenergien von C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6

Molekül	Bindungsenergie in Volt		
	1		2
	theoretisch		experimentell
	$\vartheta = 60^\circ$	$\vartheta = 45^\circ$	
C_2H_2 . . .	16,2		16,0
C_2H_4 . . .	22,5	21,8	22,0
C_2H_6 . . .	27,0	27,4	28,1

1) W. G. Penney (a. a. O.) findet nach seiner Theorie $\vartheta = 65^\circ$, R. M. Badger, Phys. Rev. 45. S. 648. 1934 aus Bandenspektren $= 63^\circ$. Das stimmt ziemlich gut mit unseren Resultaten überein.

Tabelle 5
Werte der Dreifach-, Doppel-, Einfachbindung

Bindung	Energie in Volt				
	theoretisch		experimentell		
	1	2	3	4	5
	$-CH_i$	$-4,16$	Eucken ¹⁾	Clopatt ²⁾	Pauling ³⁾
Dreifach . .	8,2	7,9	7,0	6,0	8,6
Doppel . .	6,5	5,5	5,2	4,8	6,6
Einfach . .	3,9	2,7	3,0	2,8	3,7

früheren Werte (§ 5, Tab. 2) für die entsprechenden CH_1 -Gruppen abgezogen. Da letztere ja nur ziemlich qualitativ gemeint waren, haben wir zum Vergleich in Spalte 2 statt dessen pro CH -Bindung $\frac{1}{4}$ der experimentell bekannten Energie des CH_4 (4,16 Volt) abgezogen. Die Spalten 3—5 geben die experimentellen Ergebnisse mehrerer Autoren ^{1,2,3)}, die, wie man sieht, auch recht stark streuen, was hauptsächlich in den verschiedenen in der Literatur gegebenen Werten für die Sublimationswärme des Diamanten liegt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß qualitativ die Größenordnung der Bindungsenergie von C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 und die Stärke der Dreifach-, Doppel-, Einfachbindung durch unsere Theorie richtig wiedergegeben wird.

Die Anregung zu den vorliegenden Untersuchungen stammt von Herrn Dr. W. Heitler, dem ich aufs herzlichste für seine unermüdliche Hilfsbereitschaft und dauernde wertvolle Beratung danken möchte, ohne die diese Arbeit nicht hätte durchgeführt werden können. Auch Herrn Prof. Eucken bin ich für sein stetes freundliches Interesse zu großem Dank verpflichtet, und ebenso den Herren Proff. Tyndall und Mott für die Möglichkeit, einen Teil dieser Arbeit in Bristol, England, durchzuführen.

Anhang

Definition der Integrale und Zerlegung in solche einzelner Elektronenpaare

Die Größenordnung der vorkommenden Integrale wird dadurch abgeschätzt, daß man sich in erster Näherung die Atomeigenfunktionen als antisymmetrisierte Produkte der Eigenfunktionen einzelner

1) A. Eucken, *Lehrb. der Chem. Phys.*, Leipzig, Akad. Verlges. 1930, 3. Aufl.

2) J. A. Clopatt, *Soc. Scient. Fennica Comm. Phys. Math.* VI, 23, S. 1. 1932.

3) L. Pauling u. Sherman, *Journ. of Chem. Phys.* 1. S. 606. 1934.

Elektronen ansetzt. Die C.I. und A.I. lassen sich dann als Summe der C.I. und A.I. von je zwei Elektronen verschiedener Atome ausdrücken. Für alle hier betrachteten Moleküle haben die Elektronen s -, p_0 -, p_1 -Funktionen, und je zwei solcher Elektroneneigenfunktionen, bezogen auf verschiedene Kerne, zeigen bestimmte Überlappungseigenschaften im Sinne der Slater-Paulingschen Theorie. Starkes, mittelstarkes und schwaches Überlappen entspricht „großen“, „mittelgroßen“ und „kleinen“ Integralen. Da die Wechselwirkung der Elektronen eines Atoms diese Resultate nicht wesentlich ändern wird, hat man so wenigstens eine rohe Abschätzung für die relative Größenordnung der Molekülintegrale gewonnen.

„Groß“ sind die Elektronenpaarintegrale, bei denen die E.F. der einzelnen Elektronen

- a) beide s -Funktionen
- b) beide p_0 -Funktionen (diese überlappen am stärksten) sind
- c) die eine eine s -, die andere eine p_0 -Funktion ist oder Kombinationsintegrale von zwei solchen Paaren.

„Mittelgroß“ sind Integrale, bei denen

- a) eine E.F. eine s -Funktion, die andere eine p_1 -Funktion
- b) eine E.F. eine p_0 -Funktion, die andere eine p_1 -Funktion ist.

„Klein“ sind die Integrale, bei denen

beide E.F. p_1 -Funktionen sind (diese überlappen nicht).

Was die absolute Größe dieser Integrale betrifft, so sind in Übereinstimmung mit den wenigen spektroskopisch bekannte Daten (man kennt ja immer sehr viel weniger Terme als Integrale in den dazugehörigen Gleichungen vorkommen) große A.I. etwa 1—3 Volt gesetzt, die großen B-Integrale 0,5—0,7 Volt (daß diese soviel kleiner sind, liegt an dem kleineren Zahlenfaktor, mit dem Elektronen-A.I. in dem Molekülintegral vorkommen), die mittleren und kleinen A.I. 0,3—0,9 Volt, die mittleren B 0,1—0,2 Volt. Die C.I. setzen wir stets $\frac{1}{3}$ der entsprechenden A.I.

Wie schon öfters bemerkt, sind Zahlenwerte für die Integrale (im Gleichgewichtsabstand) stets nur qualitativ gemeint und erheben keinerlei Anspruch auf Exaktheit.

Wir geben nunmehr eine Tabelle aller vorkommenden Integrale und zwar zuerst die Zerlegung der Molekülintegrale in die einzelnen Elektronenpaarintegrale [mit kleinen Buchstaben bezeichnet¹⁾], die dann gesondert samt den zugehörigen E.F. aufgeführt sind. Vor

1) Die Indizes a , b bedeuten die zwei C- oder O-Atome; das ist natürlich nicht zu verwechseln mit der Bezeichnung des Integrals selbst.

den Molekülintegralen stehen immer die Atomterme, aus denen sie entspringen. $[^5S - ^3P_0]^2$ bedeutet z. B., daß zwei Elektronen in der aus $^5S - ^3P_0$ kommenden Molekülkonfiguration ausgetauscht werden, $[^3P_0 - ^3P_1] - [^3P_1 - ^3P_0]$, daß dazu noch Bahnimpuls ausgetauscht wird. Integrale dieser beiden Gruppen haben wir als „gewöhnliche Austauschintegrale“ mit dem Buchstaben A_i (für C_2 , O_2 , N_2), H_i für CH bezeichnet. Zu ihnen gehören Coulombintegrale $C_i(D_i)$, die ganz in entsprechender Weise zerlegt werden können, so daß wir sie nicht mehr besonders aufführen müssen. Außerdem gibt es noch die „Wechselwirkungsintegrale“ (B -Integrale), etwa vom Typus $[^5S - ^3P_0][^3P_0 - ^3P_0]$ zwischen verschiedenen Konfigurationen.

Die Schalenintegrale sind ebenfalls fortgelassen, da sie ja nirgends explizite vorkommen. Da man die Integrale doch nur empirisch bestimmen kann, wäre die Mitnahme der abstoßenden Schalenintegrale einer entsprechenden Vergrößerung der A.I. äquivalent. So verstanden sind die Integrale für O_2 dieselben wie die C_2 -Integrale. Die Wirkung der Schalenabstoßung der inneren Elektronen ist in § 3 dadurch berücksichtigt, daß (unter Beibehaltung der Größenordnung) die O_2 -Integrale etwas kleiner als die C_2 -Integrale gesetzt sind.

Die großen Elektronenpaarintegrale sind stark unterstrichen, die mittelgroßen gestrichelt; * bedeutet konjugiert komplex.

Integrale des C_2 (und O_2)

II-Integrale:

$$\begin{aligned} [^3P_1 - ^5S]^2: A_{2\pi} &= \int w^a(1234) v_b(56) u_{b_1}^* (78) \\ &\quad \cdot \mathcal{H} w_a(7234) v_b(56) u_{b_1}(18) \\ &= \frac{1}{8} (\underline{b_0} + b_1 + \underline{a_0} + 3 \underline{a_{01}} + 2 a_1) \quad \text{groß} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [^3P_0 - ^3P_1]^2: A_{\pi} &= \int v_a(12) v_b(56) u_{a_0}(34) u_{b_1}^* (78) \\ &\quad \cdot \mathcal{H} v_a(12) v_b(56) u_{a_0}(74) u_{b_1}(38) \\ &= \frac{1}{4} (a_1 + a_{1-1} + 2 \underline{a_{01}}) \quad \text{mittelgroß} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [^3P_0 - ^3P_1][^3P_1 - ^3P_0]: A'_{\pi} &= \int v_a^2(12) v_b^2(56) u_{a_0}(34) u_{b_1}^* (78) \\ &\quad \cdot \mathcal{H} u_{a_1}(74) u_{b_0}(38) \\ &= \frac{1}{4} a''_{01} \quad \text{mittelgroß} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [{}^5S-{}^3P_1][{}^3P_0-{}^3P_1]: B_\pi &= \int v_b^2(56) w_a(1234) u_{b_1}^*(78) \\
 &\quad \cdot \mathcal{H} v_a(72) u_{a_0}(34) u_{b_1}(18) \\
 &= \frac{1}{4\sqrt{3}} (\underline{b_2} + b_2) \quad \text{groß}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [{}^5S-{}^3P_1][{}^3P_1-{}^3P_0]: B'_\pi &= \int v_b^2(56) w_a(1234) u_{b_1}^*(78) \\
 &\quad \cdot \mathcal{H} v_a(72) u_{a_1}(34) u_{b_1}(18) \\
 &= -\frac{1}{4\sqrt{3}} \underline{b_2} \quad \text{mittelgroß}
 \end{aligned}$$

Σ -Integrale:

$$\begin{aligned}
 [{}^3P_0-{}^3P_0]^2: A_0 &= \int v_a^2(12) v_b^2(56) u_{a_0}(34) u_{b_0}(78) \\
 &\quad \cdot \mathcal{H} u_{a_0}(74) u_{b_0}(38) \\
 &= \frac{1}{2} (a_1 + a_{1-1}) \quad \text{klein}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [{}^3P_0-{}^3P_0][{}^3P_1-{}^3P_{-1}]: A_{01} &= \int v_a^2(12) v_b^2(56) u_{a_0}(34) u_{b_0}(78) \\
 &\quad \cdot \mathcal{H} u_{a_1}(74) u_{b_{-1}}(38) \\
 &= \frac{1}{4} \underline{a'_0} \quad \text{mittelgroß}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [{}^3P_1-{}^3P_{-1}]^2: A_1 &= \int v_a^2(12) v_b^2(56) u_{a_1}^*(34) u_{b_{-1}}^*(78) \\
 &\quad \cdot \mathcal{H} u_{a_1}(74) u_{b_{-1}}(38) \\
 &= \frac{1}{4} (\underline{a_0} + a_{1-1} + 2 a_{01}) \quad \text{groß}
 \end{aligned}$$

$$[{}^3P_1-{}^3P_1]^2: A_A = \frac{1}{4} (\underline{a_0} + a_1 + 2 a_{01}) \sim A_1 \quad \text{groß}$$

$$\begin{aligned}
 [{}^3P_1-{}^3P_{-1}][{}^3P_{-1}-{}^3P_1]: A'_1 &= \int v_a^2(12) v_b^2(56) u_{a_1}^*(34) u_{b_{-1}}^*(78) \\
 &\quad \cdot \mathcal{H} u_{a_{-1}}(74) u_{b_1}(38) \\
 &= \frac{1}{4} \underline{a'_{1-1}} \quad \text{klein}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [{}^5S-{}^5S]^2: A_s &= \int \omega_a(1234) w_b(5678) \\
 &\quad \cdot \mathcal{H} w_a(5234) w_b(1678) \\
 &= \frac{1}{16} (\underline{a_1} + \underline{a_0} + 2 a_1 + \underline{b_0} \\
 &\quad + 2 b_1 + 2 a_{01} + a_{1-1}) \quad \text{groß}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [{}^5S-{}^3P_0]^2: A_2 &= \int v_b^2(56) w_a(1234) u_{b_0}(78) \\
 &\quad \cdot \mathcal{H} w_a(7234) u_{b_0}(18) \\
 &= \frac{1}{4} (b_1 + \underline{a_{01}} + a_1 + a_{1-1}) \quad \text{mittelgroß}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [{}^5S - {}^5S][{}^3P_0 - {}^3P_0]: B_0 &= \int w_a(1234) w_b(5678) \mathcal{H} v_a(52) \\
 &\quad \cdot v_b(16) u_{a_0}(34) u_{b_0}(48) \\
 &= \frac{1}{12} \underline{b_0'} \quad \text{groß} \\
 [{}^5S - {}^5S][{}^3P_1 - {}^3P_{-1}]: B_1 &= \int w_a(1234) w_b(5678) \mathcal{H} v_a(52) \\
 &\quad \cdot v_b(16) u_{a_1}(34) u_{b_{-1}}(48) \\
 &= \frac{1}{12} \underline{b_1'} \quad \text{mittelgroß} \\
 [{}^5S - {}^3P_0][{}^3P_0 - {}^3P_0]: B_2 &= \int v_b^2(56) w_a(1234) u_{b_0}(78) \\
 &\quad \cdot \mathcal{H} v_a(72) u_{a_0}(34) u_{b_0}(18) \\
 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} b_2 \quad \text{mittelgroß} \\
 [{}^5S - {}^3P_0][{}^3P_1 - {}^3P_{-1}]: B_3 &= \int v_b^2(56) w_a(1234) u_{b_0}(78) \\
 &\quad \cdot \mathcal{H} v_a(72) u_{a_1}(34) u_{b_{-1}}(18) \\
 &= \frac{1}{4\sqrt{3}} b_3 \quad \text{klein} \sim 0 \\
 [{}^5S - {}^5S][{}^5S - {}^3P_0]: B_4 &= \int w_a(1234) w_b(5678) \\
 &\quad \cdot \mathcal{H} w_a(5234) v_b(16) u_{b_0}(78) \\
 &= \frac{1}{8\sqrt{3}} (\underline{b_4} + \underline{b_2'} + 2\underline{b_2}) \quad \text{groß}
 \end{aligned}$$

Diese Zerlegungen sind so gewonnen, daß die Atom-E.F. als antisymmetrisierte bzw. symmetrisierte Produkte von E.F. der entkoppelten Elektronen geschrieben sind, etwa

$$\begin{aligned}
 w_a(1234) &= \frac{1}{\sqrt{4!}} \{u_{a_0}(1) u_{a_0}(2) u_{a_1}(3) u_{a_{-1}}(4) \\
 &\quad - u_{a_0}(2) u_{a_0}(1) u_{a_1}(3) u_{a_{-1}}(4) \dots\}, \\
 v_a(12) &= u_{a_0}(1) u_{a_0}(2), \\
 u_{a_0}(34) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{u_{a_1}(3) u_{a_{-1}}(4) - u_{a_{-1}}(3) u_{a_1}(4)\}, \\
 u_{a_1}(34) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{u_{a_0}(3) u_{a_1}(4) - u_{a_1}(3) u_{a_0}(4)\}
 \end{aligned}$$

usw., wobei u_s, u_0, u_1, u_{-1} die s - und p -Funktionen eines Elektrons im Feld des (C oder O) Kernels sind. Mit diesem sind dann die folgenden Elektronenpaarintegrale gebildet. Es bedeutet

$a_0 = \int u_{a_0}(1) u_{b_0}(2) \mathcal{H} u_{a_0}(2) u_{b_0}(1)$	groß
$a_1 = \int u_{a_1}^*(1) u_{b_1}^*(2) \mathcal{H} u_{a_1}(2) u_{b_1}(1)$	klein
$a_{1-1} = \int u_{a_1}^*(1) u_{b_{-1}}^*(2) \mathcal{H} u_{a_1}(2) u_{b_{-1}}(1)$	klein
$a'_{1-1} = \int u_{a_1}^*(1) u_{b_{-1}}^*(2) \mathcal{H} u_{a_{-1}}(2) u_{b_1}(1)$	klein
$a_{01} = \int u_{a_1}^*(1) u_{b_0}(2) \mathcal{H} u_{a_1}(2) u_{b_0}(1)$	mittelgroß
$a'_{01} = \int u_{a_1}^*(1) u_{b_{-1}}^*(2) \mathcal{H} u_{a_0}(2) u_{b_0}(1)$	mittelgroß
$a''_{01} = \int u_{a_1}^*(1) u_{b_0}(2) \mathcal{H} u_{a_0}(2) u_{b_1}(1)$	mittelgroß
$a_s = \int u_{a_s}(1) u_{b_s}(2) \mathcal{H} u_{a_s}(2) u_{b_s}(1)$	groß
$b_0 = \int u_{a_s}(1) u_{b_0}(2) \mathcal{H} u_{a_s}(2) u_{b_0}(1)$	groß
$b'_0 = \int u_{a_s}(1) u_{b_s}(2) \mathcal{H} u_{a_s}(2) u_{b_s}(1)$	groß
$b_1 = \int u_{a_s}(1) u_{b_1}^*(2) \mathcal{H} u_{a_s}(2) u_{b_1}(1)$	mittelgroß
$b'_1 = \int u_{a_s}(1) u_{b_s}(2) \mathcal{H} u_{a_1}(2) u_{b_{-1}}(1)$	mittelgroß
$b_2 = \int u_{a_s}(1) u_{b_1}^*(2) \mathcal{H} u_{a_s}(2) u_{b_1}(1)$	mittelgroß
$b'_2 = \int u_{a_s}(1) u_{b_0}(2) \mathcal{H} u_{a_0}(2) u_{b_0}(1)$	groß
$b_3 = \int u_{a_s}(1) u_{b_0}(2) \mathcal{H} u_{a_{-1}}(2) u_{b_1}(1)$	klein
$b_4 = \int u_{a_s}(1) u_{b_0}(2) \mathcal{H} u_{a_s}(2) u_{b_s}(1)$	groß

Ganz entsprechend zerlegt man das *Austauschintegral* des N_2 (die Elektronenpaarintegrale sind dieselben wie von C_2)

$$[{}^4S - {}^4S]^2: A_s = \frac{1}{3}(\underline{a}_0 + 2 a_1) \quad \text{groß}$$

Integrale des CH

$$[{}^3P_0 - {}^2S]^2: H_0 = \int v_a(12) u_{a_s}(34) u_H(5) \mathcal{H} v_a(12) \cdot u_{a_s}(54) u_H(3) = h_1 \quad \text{klein}$$

$$[{}^3P_1 - {}^2S]^2: H_1 = \int v_a^2(12) u_{a_s}^*(34) u_H(5) \mathcal{H} u_{a_s}(54) u_H(3) = \frac{1}{2}(\underline{h_0} + \underline{h_1}) \quad \text{groß}$$

$$[{}^5S - {}^2S]^2: H_s = \int w_a(1234) u_H(5) \mathcal{H} w_a(5234) u_H(1) = \frac{1}{6}(\underline{h_s} + \underline{h_0} + 2h_1) \quad \text{groß}$$

$$[{}^5S - {}^2S][{}^3P_0 - {}^2S]: H_2 = \int w_a(1234) u_H(5) \mathcal{H} v_a(52) u_{a_s}(34) u_H(1) = \frac{1}{2\sqrt{6}} h_{s0} \quad \text{groß}$$

Mit den oben genannten E. F. und der Wasserstofffunktion u_H geht die Zerlegung ganz analog vor sich; die Elektronenpaarintegrale sind

$$h_0 = \int u_{a_s}(1) u_H(2) \mathcal{H} u_{a_s}(2) u_H(1) \quad \text{groß}$$

$$h_1 = \int u_{a_s}^*(1) u_H(2) \mathcal{H} u_{a_s}(2) u_H(1) \quad \text{klein}$$

$$h_s = \int u_{a_s}(1) u_H(2) \mathcal{H} u_{a_s}(2) u_H(1) \quad \text{groß}$$

$$h_{s0} = \int u_{a_s}(1) u_H(2) \mathcal{H} u_{a_s}(2) u_H(1) \quad \text{groß}$$

Lafayette-Indiana, U. S. A., Purdue University, Dept of Phys.

(Eingegangen 16. Dezember 1935)

Messungen des Voltaeffektes an reinen Metallen**Von F. Krüger und Gerhard Schulz**

(Mit 9 Figuren)

Unter der Voltapotentialdifferenz sei im folgenden die Potentialdifferenz zwischen zwei Metallen im Vakuum oder auch in einem gasgefüllten Raum bei gleicher Temperatur verstanden.

Am einfachsten sind die Verhältnisse im Vakuum. Sind die beiden Metalle an den beiden Grenzflächen miteinander metallisch verbunden oder verlötet, so ist klar, daß sich die beiden entgegengesetzt gerichteten Potentialdifferenzen an den beiden Lötstellen aufheben müssen. Trennen wir nun an der einen Grenzfläche die beiden Metalle voneinander, so daß zwei neue Grenzflächen Metall 1 gegen Vakuum und Metall 2 gegen Vakuum entstehen, so ist klar, daß die Summe der Potentialdifferenzen an den drei Grenzflächen ebenfalls gleich Null sein muß, sofern die Stromleitung durch das Vakuum hindurch mittels Elektronen erfolgt, da dann keinerlei Energiequelle für die Stromlieferung vorhanden ist. Würde ein Strom fließen, so würde das gegen den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik verstoßen, da sich dann durch den Strom an den Lötstellen Temperaturdifferenzen herausbilden würden. In diesem Falle, wo also die Voltapotentialdifferenz zwischen den beiden Metallen gleich der Differenz der beiden Potentialsprünge an den Metallen gegen das Vakuum ist und bedingt wird durch ihren Elektronendampfdruck, muß eben diese Differenz gleich der dritten Potentialdifferenz an der Lötstelle der beiden Metalle sein. Dies ist die Elektronendampfdrucktheorie der Voltapotentialdifferenz¹⁾. Sie verlangt also, daß, wenn alle drei Grenzflächen sich auf gleicher Temperatur befinden, die Summe der drei Potentialdifferenzen im ganzen Kreise gleich Null ist.

Zweifellos ist die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und dem Vakuum nur durch den Elektronendampfdruck des Metalles bedingt, wenn sich das Metall bei sehr hoher Temperatur im glühenden Zustande befindet. Die soeben angestellten Betrachtungen würden also gerade für diesen Fall zutreffen, d. h. die Summe der drei Potentialdifferenzen an der Verbindungsstelle der beiden Metalle

1) O. W. Richardson, *Phil. Mag.* **23**, S. 265. 1912.

und den Grenzflächen der beiden Metalle gegen das Vakuum, müßte, wenn die ganze Anordnung sich auf gleicher Glühtemperatur befindet, gleich Null sein. Bei der praktischen Ausführung der Messungen der Potentialdifferenz zwischen zwei solchen auf Glühtemperatur befindlichen Metallen liegen jedoch die Verhältnisse anders. Die Zuleitungen von den beiden glühenden Metallen zu dem Meßinstrument im Elektrometer oder Galvanometer liegen natürlich auf Zimmertemperatur, damit entspricht die ganze Anordnung einem an der Stelle der Glühtemperatur geöffneten Thermoelement, dessen thermoelektrische Kraft gleich der eines geschlossenen Thermoelementes aus denselben Metallen ist mit einer Temperaturdifferenz, die durch die betreffende Glühtemperatur und die Zimmertemperatur gegeben ist. Diese Thermokraft ist aber bekanntlich sehr klein und wird auch bei einer Temperaturdifferenz von 1000°C oder mehr nur in der Größenordnung von einigen Hundertstel Volt liegen. Werden hier wesentlich größere Werte gefunden, so können sie nicht allein thermisch bedingt sein.

In erhöhtem Maße gilt dies aber für die bei Zimmertemperatur gemessenen Voltapentialdifferenzen. Wird hier bei gleicher Temperatur aller Teile des Kreises eine Potentialdifferenz gemessen, so muß dafür ein arbeitsliefernder chemische Prozeß verantwortlich sein. Da ein solcher bei reinen Metalloberflächen im äußersten Vakuum bei reiner Elektronenleitung nicht vorhanden sein kann, so muß an der Grenzfläche der Metalle gegen das Gas oder gegen das Vakuum eine fremde Schicht haften, in der sich der arbeitsliefernde Vorgang abspielt. Als eine solche Schicht hat man schon lange eine dünne Wasserhaut angenommen, die bei Metallen, die mit der gewöhnlichen Luft in Berührung gekommen sind, erfahrungsgemäß immer vorhanden ist. Hier ist nach dieser chemischen Theorie¹⁾ des normalerweise gemessenen Voltaeffektes der Sitz der Potentialdifferenz, die dann identisch ist mit der elektrochemischen Potentialdifferenz, die Metalle beim Eintauchen in Wasser oder eine wäßrige Lösung eines ihrer Salze zeigen, deren Größe also durch die bekannte Nernstsche Formel

$$E = RT \ln \frac{P}{p}$$

gegeben ist. Sie ist also einerseits durch die Größe der Lösungstension P des betreffenden Metalls in Wasser bedingt, andererseits durch den osmotischen Druck p der mehr oder weniger unbestimmten Konzentration des betreffenden Metallsalzes in der Wasserhaut.

1) Vgl. H. Gericke, Diss. Greifswald 1932. S. 28.

Über das Vorzeichen der bei Zimmertemperatur gemessenen Voltapentialdifferenzen ist dabei noch folgendes zu sagen: Die Metalle, die am leichtesten Elektronen abgeben, d. h. die Alkalimetalle, die also den größten Elektronendampfdruck haben, müßten demnach bei Zugrundelegung der Elektronendampftheorie des Voltaeffektes die stärksten Elektronenwolken haben, also beim Voltaeffekt am stärksten elektropositiv sein. Genau das Umgekehrte ist der Fall.

Bei der chemischen Theorie könnte es scheinen, als ob das Vorzeichen der Voltapentialdifferenz überhaupt falsch wäre: Eine Doppelschicht mit positiver Außenbelegung würde ja die Elektronen beim Austritt etwa infolge des lichtelektrischen Effektes beschleunigen, während sie doch in Wirklichkeit gebremst werden. Diese Schwierigkeit läßt sich jedoch zwanglos beheben. An der Oberfläche der Metalle existiert eine Bildkraft, die elektrostatisch ein wegfliegendes Elektron zurückhält. Das Potential dieser Bildkraft, die Arbeit, die ein Elektron gegen die Bildkraft leisten muß, um von dem Metall ins Unendliche zu kommen, läßt sich nach Schottky¹⁾ zu einigen Volt berechnen. Es ist also größer als das vom Voltaeffekt herrührende Potential. Ein Elektron hat also bei der Loslösung aus einem Metall eine Arbeit zu leisten, welche die Differenz aus der Arbeit gegen die Bildkraft und der Beschleunigung durch die elektrochemische Doppelschicht auf der Oberfläche ist. Ein Metall wird um so leichter Elektronen abgeben, je stärker die Beschleunigung durch die elektrochemische Doppelschicht, also je stärker elektronegativer das Metall ist. Damit ist dann die Reihenfolge der Metalle in Ordnung: die am leichtesten Elektronen abgebenden Metalle sind die Alkalimetalle.

Ist diese so bedingte Differenz der beiden Potentialdifferenzen an den Grenzflächen der beiden Metalle gegen Luft oder Vakuum wirklich die Ursache des gemessenen Voltaeffektes, so muß es möglich sein, sie durch eine Beseitigung der Wasserhaut auf der Oberfläche der beiden Metalle gegen Luft bzw. das Vakuum zum Verschwinden zu bringen. Dieser Versuch ist bekanntlich schon oft gemacht worden. In einigen Fällen gelang es, durch Beseitigung der Wasserhaut die Größe des Voltaeffektes stark herabzusetzen und fast auf Null zu bringen; diese Versuche sind jedoch noch umstritten. In vielen anderen Fällen jedoch konnte der Voltaeffekt überhaupt nicht zum Verschwinden gebracht werden.

Dieser Mißerfolg ist, wie sich zeigen läßt, wesentlich auf die angewandte Versuchsmethodik zurückzuführen. In Folgendem soll gezeigt werden, daß es bei ganz einwandfreier Meßmethodik doch

1) W. Schottky, Ann. d. Phys. 44. S. 1011. 1914; Phys. Ztschr. 15. S. 876. 1914.

gelingt, bei einer ganzen Reihe von Metallen das Verschwinden des Voltaeffektes mit Beseitigung der Wasserhaut auf den Metallen zu erreichen.

I. Überblick über frühere Versuche zur Beseitigung des Voltaeffektes¹⁾

J. Brown²⁾ versuchte die Wasserhaut und damit den Voltaeffekt der Metalle dadurch zu beseitigen, daß er die Metalle in Öl auskochte. Der Voltaeffekt verschwand in der Tat. Man wandte gegen die Versuche jedoch ein, daß sich eine isolierende Ölschicht auf den Metallen gebildet hätte. Dieselben Bedenken wurden gegen die Versuche von M. de Broglie³⁾ erhoben, der die Metalle mit Öl, Benzin und Schmirgel behandelte.

Greinacher⁴⁾ trocknete die Metalle mit Phosphorpentoxyd im Vakuum und in erwärmten Gasen und erreichte in den meisten Fällen eine fast vollständige Beseitigung des Voltaeffektes. Gegen die Sicherheit dieser Resultate wurde eingewandt, daß sich vielleicht eine Schicht von Phosphorpentoxyd auf den Metallen gebildet hätte, was allerdings wohl wenig wahrscheinlich ist.

Hennings⁵⁾ und Küstner⁶⁾ suchten von Wasserhäuten freie Oberflächen durch Schaben der Metalle im Vakuum herzustellen. Die Beseitigung des Voltaeffektes gelang ihnen jedoch nicht, vor allem wohl deshalb, weil die Metalle der Schabeapparat nicht von ihrer Wasserhaut befreit werden konnten, die dann auf die geschabten Metalle wieder hinüberdestillierte.

Hughes⁷⁾ destillierte Metalle im Vakuum und erhielt so Metalloberflächen, die wenigstens kurze Zeit von Wasserhäuten frei waren und keinen Voltaeffekt mehr zeigten, allmählich allerdings den Wert desselben wieder annahmen, sehr schnell nach Einlassen feuchter Luft.

Das wirksamste Mittel zur Entfernung der Wasserhaut, das Ausglühen der Metalle im Vakuum, wandte Vieweg⁸⁾ an. Daß er trotzdem im allgemeinen keine völlige Beseitigung des Voltaeffektes erreichte, dürfte daran gelegen haben, daß seine Apparatur (er maß nach der Kondensatormethode) zuviel Metallteile enthielt, die nicht ausgeglüht werden konnten, ferner auch mehrere Kittstellen, so daß er nur ein mäßiges Vakuum bekam.

1) Eine ausführlichere Darstellung vgl. bei H. Gericke, Diss. Greifswald 1932.

2) J. Brown, Phil. Mag. **65**. S. 233. 1903.

3) M. de Broglie, Compt. rend. **152**. S. 696. 1911.

4) H. Greinacher, Ann. d. Phys. **16**. S. 708. 1905; H. Greinacher u. K. Herrmann, Ann. d. Phys. **17**. S. 922. 1905.

5) A. Hennings, Phys. Rev. **4**. S. 228. 1914.

6) H. Küstner, Phys. Ztschr. **15**. S. 68. 1914.

7) A. L. Hughes, Phil. Mag. **28**. S. 337. 1914.

8) R. Vieweg, Ann. d. Phys. **74**. S. 146. 1924.

Kluge¹⁾ untersuchte Folien aus Platin und Aluminium, die ausgeglüht werden konnten. Die Auffangelektrode bestand in einem Silberbelag auf der Innenseite einer Glaskugel und konnte daher nicht hinreichend von ihrer Wasserhaut befreit werden. So erreichte er nur für Platin ein Verschwinden der Potentialdifferenz gegen Silber, wahrscheinlich aber nur eine Gleichheit des Potentials an Platin und an Silber, da an diesem die Potentialdifferenz kaum gleich Null geworden sein dürfte.

Mit einer ähnlichen Anordnung maß Bennewitz²⁾ Folien aus Platin und Palladium. Auch er erreichte keine entscheidenden Resultate.

Mönch³⁾ maß nach der glühelektrischen Verschiebungsmethode Zylinder aus Nickel, Kupfer, Eisen, Platin und Gold gegen ein Gitter aus Kupfer. Die Ausheizung der Zylinder geschah durch Anstrahlung von glühenden Wolframspiralen, die anderen Metallteile wurden nicht ausgeheizt, so daß von ihnen stets wieder Wasser auf die Zylinder hinüberdestillieren konnte. So mißlang auch ihm die Beseitigung des Voltaeffektes.

Kösters⁴⁾ verbesserte diese Methode durch Verringerung der Metallteile in der Röhre und durch eine Anordnung zum Ausglühen der untersuchten Metalle mittels Hochfrequenzströmen. So erreichte er bei Kupfer-Nickel in der Tat ein Herabsinken des Voltaeffektes von 0,57 auf 0,07 Volt. Unentschieden aber blieben die Versuche bei Tantal, Wolfram, Molybdän und vor allem bei Chrom.

Gericke⁵⁾ verwandte an Stelle einer Zelle aus Glas eine solche aus Quarzglas, das weniger hygroskopisch ist und stärker erhitzt werden kann. Das Quarzfenster war aufgeschmolzen, die Apparatur besaß nur eine Kittstelle, die noch durch eine flüssige Luftfalle von der Zelle getrennt war. Gemessen wurde nach der lichtelektrischen Sättigungsstrommethode; er maß Metallfolien, die elektrisch ausgeglüht werden konnten, an Metallteilen war nur noch ein die Folien umgebender Platinzylinder vorhanden, der jedoch nicht ausgeglüht werden konnte. So konnte Gericke kein Nullwerden, wohl aber ein Umschlagen des Vorzeichens des Voltaeffektes erreichen, da offenbar an dem Platinzylinder noch eine Potentialdifferenz vorhanden blieb, die nach Beseitigung des Potentialsprunges an der Versuchselektrode in Erscheinung trat.

1) J. Kluge, *Ann. d. Phys.* **82**. S. 432. 1927.

2) W. Bennewitz, *Ann. d. Phys.* **83**. S. 913. 1927.

3) G. Mönch, *Ztschr. f. Phys.* **47**. S. 522. 1928.

4) H. Kösters, *Ztschr. f. Phys.* **66**. S. 807. 1930.

5) H. Gericke, *Diss. Greifswald* 1932.

Dieser Nachteil der Gerickeschen Arbeit, daß nur eine Elektrode ausgeglüht wurde, wurde in der vorliegenden Arbeit behoben. Auch wurde die letzte Kittstelle beseitigt.

II. Eigene Messungen

a) Apparatur

Die Meßzelle (Fig. 1) war, wie bei Gericke, aus Quarzglas, dem vorn eine planparallele Quarzglasplatte aufgeschmolzen war, hergestellt. Die Vorzüge der neuen Apparatur aber bestanden in Folgendem:

1. Mit dieser neuen Anordnung war es möglich, nicht nur die Folie zu glühen, sondern auch den Anodenzylinder durch längeres Glühen mit Hilfe von Hochfrequenzströmen von der anhaftenden

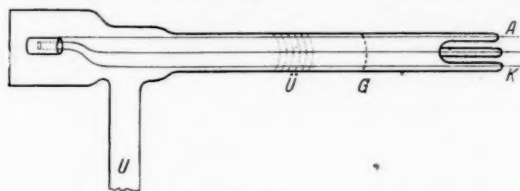


Fig. 1

Wasserhaut gründlich zu befreien. Die dazu benötigten hochfrequenten Ströme lieferte anfänglich ein Poulsengenerator, später ein Löschfunkengenerator.

2. Kittstellen wurden prinzipiell vermieden. Die bei Gericke noch vorhandene eine Kittstelle wurde durch Übergangsgläser ersetzt, so daß die ganze Apparatur aus einem Stück bestand. Damit waren Undichtigkeiten und Verunreinigungen durch die von den Kittstellen abgegebenen Gase und Wasserdämpfe von Anfang an ausgeschlossen.

3. Das gesamte Elektrodensystem konnte aus dem Rohr herausgenommen werden. Das wurde dadurch erreicht, daß die Zuführungen zur Anode und Kathode in den gleichen Ansatzstutzen aus Glas, der nach Übergangsgläsern \bar{U} an die Zelle angesetzt war, eingeschmolzen waren, und nicht, wie bei Gericke, Anode und Kathode in je einen Ansatzstutzen (vgl. Fig. 1).

Die Auffangelektrode war bei allen Versuchen ein dünner Platinzylinder (Länge 22 mm, Durchmesser 12 mm), der von einem Draht aus vakuumgeschmolzenem Nickel gehalten wurde. An den Nickeldraht war ein Platindraht angeschweißt, der bei A durch den Glasansatz nach außen führte. In den Platinzylinder hinein ragten die Folien der zu untersuchenden Metalle, ebenfalls von Drähten

aus Vakuumnickel gehalten, die, nachdem sie an Platindrähte geschweißt waren, durch denselben Glasansatz wie die Anodenzuführung bei *K* nach außen geführt wurden. Wurde der Glasansatz bei *G* abgesprengt, so konnte das ganze Elektrodensystem herausgenommen werden.

Diese Vorrichtung hatte den Vorteil, daß die Folien im Anodenzylinder gut ausgerichtet werden konnten, wodurch die Form der Sättigungsstromkurven besser und damit die Extrapolation zur Bestimmung des Voltaeffektes sicherer wurde. Auch konnte die lästige Reflexion des Lichtes von der Folie auf den Zylinder auf ein Minimum beschränkt werden. Durch die Möglichkeit, den Rückstrom von der Auffangelektrode durch die Ausrichtung der Folie weitgehend zu vermeiden, wurde bei den Messungen bei verhältnismäßig niedrigen Spannungen volle Sättigung erreicht.

Die Folien wurden aus dünnen Drähten der zu untersuchenden Metalle hergestellt. Ein genügend langes Stück des betreffenden Drahtes wurde U-förmig gebogen und in der Mitte dünn ausgehämmert, so daß Folien von 5 mm Länge und höchstens 1 mm Breite entstanden. Die Dicke der Folie schwankte zwischen 0,10 und 0,15 mm. Die Drahtenden der Folien waren stets so lang bemessen, daß die Stellen, an denen sie an die Nickeldrähte angeschweißt waren, von dem belichteten Teil genügend weit entfernt waren.

An das Quarzrohr schloß sich bei *U* ein U-Rohr an, an das nach Übergangsgläsern die Vakuumleitung angeschmolzen war. Das U-Rohr tauchte während der ganzen Meßreihe ununterbrochen in flüssige Luft.

Von dem Versuchsrohr führte ein Rohr zum Manometer nach McLeod und weiter zu einer dreistufigen Diffusionspumpe von Hanf und Buest. Gegen das Vorvakuum konnte das Versuchsrohr durch einen Quecksilberverschluß abgesperrt werden. Das Hauptvakuum war während der Versuche stets besser als 10^{-6} mm Hg. Nur im Anfang, zu Beginn der Entgasung, stieg der Druck für kurze Zeit etwas an. Nach 2—3 Tagen war das Vakuum in der Zelle so gut, daß bei abgesperrter Zelle über Nacht keine am McLeod nachweisbare Änderung des Druckes eintrat.

Zur Messung der Spannung diente ein Quadrantenelektrometer nach Dolezalek mit einer Empfindlichkeit von 4000 Skt. pro Volt bei 2,5 m Skalenabstand. Parallel zu ihm waren Hochohmwiderstände in der Größe von $1,09 \cdot 10^9$ bis $1,5 \cdot 10^{11}$ Ohm geschaltet, so daß ein stationärer Ausschlag gemessen wurde.

Alle Zuleitungen zum Elektrometer und sämtliche Schalter waren elektrostatisch abgeschirmt. Als Isoliermaterial wurde nur Bernstein benutzt. Um Störungen durch Kriechströme zu ver-

meiden, wurde die Batterie, die die Nadelspannung lieferte, auf Paraffin und das Elektrometer selbst auf Bernstein isoliert aufgestellt.

Als Lichtquelle zur Beleuchtung der Folie diente eine Quarz-Quecksilberbogenlampe von Heraeus-Hanau. Das Licht der Lampe wurde durch zwei Quarzlinsen mit den Brennweiten 10,0 und 14,5 cm auf die Folie geworfen. Blenden mußten nur gelegentlich zwischen Folie und Linsen gesetzt werden, wenn von der Folie zuviel Licht reflektiert wurde.

Es wurde mit unzerlegtem Licht gearbeitet, nachdem eine Reihe von Versuchen mit spektral zerlegtem Licht zu schwache Ströme ergab. Das bedeutet in bezug auf die Messungen des Voltaeffektes natürlich keinen Nachteil.

Der Voltaeffekt wurde wie bei Gericke nach der lichtelektrischen Sättigungsstrommethode¹⁾ bestimmt. Diese Methode besteht bekanntlich darin, daß man den Photostrom in Abhängigkeit von der an der Zelle liegenden Spannung mißt.

Der Vorteil, den die lichtelektrische Sättigungsstrommethode zur Bestimmung des Voltaeffektes gegenüber den anderen Methoden bietet, besteht einmal darin, daß zur Messung des Voltaeffektes keine beweglichen Metallteile erforderlich sind. Ferner kann mit sehr kleinen Metallflächen gearbeitet werden, die leicht ausgeglüht werden können. Ein weiterer Vorteil ist der, daß gleich nach dem letzten Glühen mit der Messung angefangen werden kann, ehe sich die Metalle möglicherweise beladen können. Es ist ferner zu beachten, daß diese Methode gleichzeitig die lichtelektrische Empfindlichkeit des untersuchten Metalles mit ergibt.

b) Gang einer Messung

Nachdem die Folie eingesetzt war, wurde sofort mit dem Evakuieren begonnen und meist auch gleich die erste Messung vorgenommen. Dann stand die Apparatur einen Tag im Hochvakuum, bevor weitergemessen wurde. Gleichzeitig begann das Entgasen der Glasrohre, die mit der Flamme auch während der Dauer der Messungsreihe mehrmals gründlich erhitzt wurden. Gleichzeitig damit setzte das Entgasen der Zelle und ihrer Metallteile ein. Die Zelle stand in einem elektrischen Ofen, der mit 250—300° C angeheizt wurde, dessen Temperatur im weiteren Verlauf bis auf 600° C gesteigert werden konnte.

Die Folie wurde durch stoßweises Heizen mit direktem Strom entgast, um den während der ganzen Zeit ununterbrochen laufenden Pumpen Zeit zu lassen, die abgegebenen Gase abzusaugen.

1) Vgl. H. Gericke, erscheint demnächst in der Phys. Ztschr.

Das Glühen des Platinzylinders erfolgte wie bei der Folie ebenfalls periodisch, aber mittels Hochfrequenzströmen. Leider konnte der Zylinder nicht gegläht werden, wenn sich die Zelle im Ofen befand. Es wurde daher der Ofen rasch vom Versuchsrohr genommen, der Zylinder gegläht und der Ofen dann wieder aufgesetzt.

30—40 Min. vor Beginn der Messung wurde die Quarz-Quecksilberbogenlampe gezündet, damit bei der Messung die Lichtemission konstant war.

Zwischen der letzten Glühung und dem Beginn der Messung lagen etwa 5 Min., die zur Abkühlung der kleinen Metallteile ausreichten. Die Aufnahme einer solchen Sättigungsstromkurve dauerte rund 15 Min.

Die Genauigkeit der Messungen betrug bei den Versuchen $\pm 0,03$ Volt.

c) Ergebnisse

Für die Auswahl der Metalle ist zu beachten, daß das Metall einen möglichst hohen Schmelzpunkt haben muß, damit es durch Glühen gut von der Wasserhaut befreit werden kann. Bei diesen Glühtemperaturen darf der Dampfdruck der Metalle aber noch nicht zu groß sein. Es wurden folgende Metalle für die Messung gewählt: Wolfram, Tantal, Molybdän, Eisen, Nickel, Silber und Kupfer. Besonders die beiden letzteren mußten ganz vorsichtig gegläht werden, damit die sehr dünnen Folien nicht durchschmolzen.

Zum Schluß wurde noch ein Versuch mit Zink gemacht. Das Metall wurde längere Zeit, 190 Std., im guten Vakuum auf 160°C erwärmt; oberhalb dieser Temperatur verdampft es zu stark. Der Versuch sollte zeigen, wie sich der Voltaeffekt an einem Metall wie Zink bei längerem Stehen im Vakuum ändert.

In den Tabellen 1—8 wird die lichtelektrische Empfindlichkeit in willkürlichen Einheiten, dem jeweiligen Elektrometerausschlag in Skalenteilen angegeben. Die Werte für die lichtelektrische Empfindlichkeit sind nur innerhalb einer Meßreihe vergleichbar, nicht aber die aus den Messungen an verschiedenen Metallen, da bei ihnen mit verschiedenen Ableitwiderständen gearbeitet wurde. Ein positives Vorzeichen des Voltaeffektes bedeutet, daß die Folie gegenüber dem Platin unedler erscheint. Eine Umkehr des Vorzeichens wird dann also bedeuten, daß die Folie edler als das Platin geworden ist. Das wird nur dann eintreten, wenn die Folie weitgehend gereinigt, die Wasserhaut vom Platin aber noch nicht ganz entfernt ist. Nachdem der Potentialsprung an der Kathode verschwunden ist, tritt der Potentialsprung, der noch an

der Auffangelektrode vorhanden ist, in Erscheinung, natürlich mit einem dem Potentialsprung an der Meßelektrode entgegengesetztem Vorzeichen.

In der graphischen Darstellung soll ein Bild von der Änderung des Voltaeffektes von Messung zu Messung gegeben werden. Als Ordinate ist die Größe des Voltaeffektes, bzw. die lichtelektrische Empfindlichkeit der untersuchten Metalle in Skalenteilen (Skt.), als Abszisse die Nummer der betreffenden Messung aufgetragen. Die Zeit, die zwischen zwei Messungen liegt, die Temperaturen des Ofens und die Behandlung der Elektroden sind in den Tabellen angegeben.

Tabelle 1
Folie aus Wolfram

	Behandlung	V P D	Licht- elektrische Empfindlich- keit
1.	Zu Beginn. Vakuum	+ 0,91	67
2.	25 Std. im Vakuum, Zimmertemperatur	+ 1,00	150
3.	73 Std. Vakuum, Zimmertemperatur	+ 0,42	230
4.	Luft eingelassen, 2 Tage Vakuum, Zimmertemperatur	+ 0,75	120
5.	15 Std. im Ofen bei 400° C	+ 1,14	260
6.	2 Std. im Ofen bei 450° C	+ 1,10	355
7.	24 Std. im Ofen bei 450° C	+ 0,78	350
8.	19 Std. im Ofen bei 450° C. Anode 1 Min. geglüht	+ 1,02	352
9.	3 Std. im Ofen bei 450° C. Anode und Folie 5 Min. geglüht	+ 0,77	325
10.	2 Std. im Ofen bei 450° C. Metalle nicht behandelt	+ 0,78	254
11.	8 Std. im Ofen bei 530° C. Folie 2 Std. geglüht	+ 0,20	202
12.	24 Std. im Ofen bei 530° C. Anode 15 Min., Folie 2 Std. geglüht	+ 0,22	153
13.	22 Std. im Ofen bei 570° C. Anode 30 Min., Folie 3 Std. geglüht	+ 0,15	95
14.	Nach 4 Wochen Pause. Zelle dauernd unter Vakuum	+ 0,40	100
15.	19 Std. im Ofen bei 600° C. Anode 45 Min., Folie 3 Std. geglüht	+ 0,15	87
16.	8 Std. im Ofen bei 600° C. Anode 45 Min., Folie 2 Std. geglüht	+ 0,05	74
17.	10 Std. kalt gestanden. Vakuum	+ 0,20	96
18.	7 Std. im Ofen bei 600° C. Anode 1, Folie 4 Std. geglüht	+ 0,01	52
19.	12 Std. im Ofen bei 600° C	+ 0,03	55
20.	11 Std. im Ofen bei 600° C. Anode 1, Folie 2 Std. geglüht	+ 0,02	49
21.	17 Std. kalt gestanden. Vakuum	+ 0,10	69
22.	Luft eingelassen. Nach 18 Std. evakuiert und gemessen	+ 0,80	147

Fig. 2 gibt die Messungen der Tab. 1 wieder.

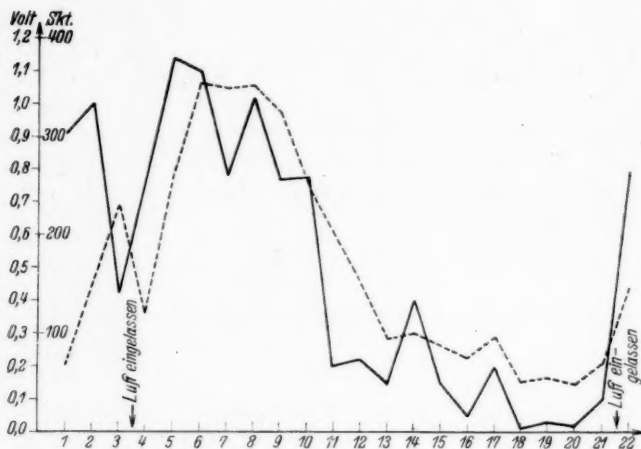


Fig. 2. Wolfram gegen Platin.

— VPD; --- Lichtelektrische Empfindlichkeit des W

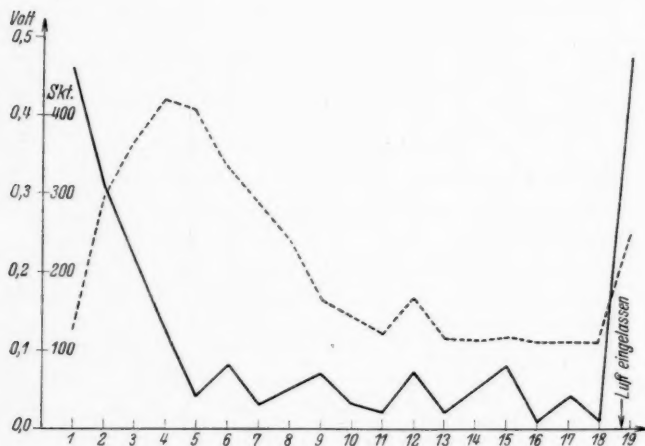


Fig. 3. Tantal gegen Platin.

— VPD; --- Lichtelektrische Empfindlichkeit des Ta

Tabelle 2
Folie aus Tantal

	Behandlung	<i>V P D</i>	Licht- elektrische Empfindlich- keit der Folie
1.	Zu Beginn, frisch eingesetzt.		
2.	Evakuiert, Zimmertemperatur	+ 0,46	125
3.	14 Std. im Ofen bei 300° C. Folie 1 Sek. geglüht	+ 0,31	282
4.	7 Std. im Ofen bei 320° C. Anode 60, Folie 5 Sek. geglüht	+ 0,22	364
5.	14 Std. im Ofen bei 400° C. Anode 3, Folie 1 Min. geglüht	+ 0,12	416
6.	4 Std. im Ofen bei 420° C. Anode 10, Folie 5 Min. geglüht	+ 0,04	405
7.	5 Std. im Ofen bei 450° C. Anode 15, Folie 10 Min. geglüht	+ 0,08	330
8.	18 Std. im Ofen bei 480° C. Anode 15, Folie 20 Min. geglüht	+ 0,03	280
9.	20 Std. im Ofen bei 500° C. Anode 30, Folie 35 Min. geglüht	+ 0,05	238
10.	3 Std. im Ofen bei 510° C. Anode 30, Folie 45 Min. geglüht	+ 0,07	163
11.	6 Std. im Ofen bei 520° C. Anode 45, Folie 60 Min. geglüht	+ 0,03	141
12.	13 Std. im Ofen bei 550° C. Anode 40, Folie 60 Min. geglüht	+ 0,02	118
13.	4 Std. im Ofen bei 600° C. Anode 60, Folie 100 Min. geglüht	+ 0,07	165
14.	5 Std. im Ofen bei 600° C. Anode 60, Folie 120 Min. geglüht	+ 0,02	113
15.	3 Std. im Ofen bei 600° C. Metalle nicht behandelt	+ 0,05	112
16.	11 Std. im Ofen bei 600° C. Metalle nicht behandelt	+ 0,08	115
17.	4 Std. im Ofen bei 600° C. Anode 60, Folie 120 Min. geglüht	+ 0,01	110
18.	3 Std. im Ofen bei 600° C. Metalle nicht behandelt	+ 0,04	110
19.	3 Std. im Ofen bei 600° C. Anode 120, Folie 160 Min. geglüht	+ 0,01	110
	Luft eingelassen. Nach 12 Std. evakuiert	+ 0,47	240

Die Resultate der Tab. 2 sind in Fig. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

Folie aus Eisen

	Behandlung	V P D	Licht- elektrische Empfindlich- keit der Folie
1.	Zu Beginn, frisch eingesetzt.		
	24 Std. Vakuum, Zimmertemperatur	+ 1,10	80
2.	4 Std. im Ofen bei 400° C.		
	Metalle nicht behandelt	+ 1,00	81
3.	8 Std. im Ofen bei 400° C.		
	Metalle nicht behandelt	+ 1,00	78
4.	11 Std. im Ofen bei 450° C.		
	Folie 2 Sek. geglüht	+ 0,71	78
5.	5 Std. im Ofen bei 500° C.		
	Folie 10 Sek. geglüht	+ 0,59	77
6.	6 Std. im Ofen bei 520° C.		
	Folie 30 Sek. geglüht	+ 0,55	70
7.	13 Std. im Ofen bei 550° C.		
	Folie 30 Sek. geglüht	+ 0,51	64
8.	6 Std. im Ofen bei 575° C.		
	Folie 2 Min. geglüht	+ 0,40	60
9.	4 Std. im Ofen bei 580° C.		
	Folie 10 Min. geglüht	+ 0,28	56
10.	12 Std. im Ofen bei 580° C.		
	Anode und Folie 1 Min. geglüht	+ 0,30	54
11.	8 Std. im Ofen bei 580° C.		
	Folie 15 Min. geglüht	+ 0,17	53
12.	16 Std. im Ofen bei 580° C.		
	Anode 10 Min. geglüht	+ 0,25	50
13.	8 Std. im Ofen bei 600° C.		
	Anode 30, Folie 25 Min. geglüht	+ 0,10	42
14.	15 Std. im Ofen bei 600° C.		
	Anode und Folie 45 Min. geglüht	+ 0,03	36
15.	9 Std. im Ofen bei 600° C.		
	Folie 1 Std. geglüht	- 0,03	34
16.	14 Std. im Ofen bei 600° C.		
	Anode 60, Folie 30 Min. geglüht	+ 0,04	30
17.	8 Std. im Ofen bei 600° C.		
	Anode und Folie 60 Min. geglüht	0,00	30
18.	15 Std. im Ofen bei 600° C.		
	Anode 1 Std. geglüht	- 0,01	25
19.	30 Std. im Ofen bei 600° C. Anode 1 Std. geglüht. Folie brennt durch. An den Resten lassen sich noch Messungen vornehmen . .	+ 0,01	10
20.	17 Std. kalt im Vakuum gestanden	+ 0,20	45
21.	Luft eingelassen.		
	Nach 6 Std. evakuiert und gemessen	+ 1,03	60

Die Messungen der Tab. 3 sind in Fig. 4 dargestellt.

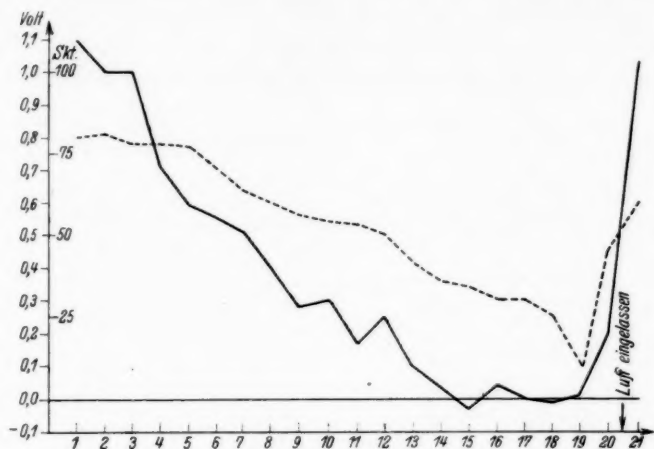


Fig. 4. Eisen gegen Platin.

— VPD; ---- Lichtelektrische Empfindlichkeit des Fe

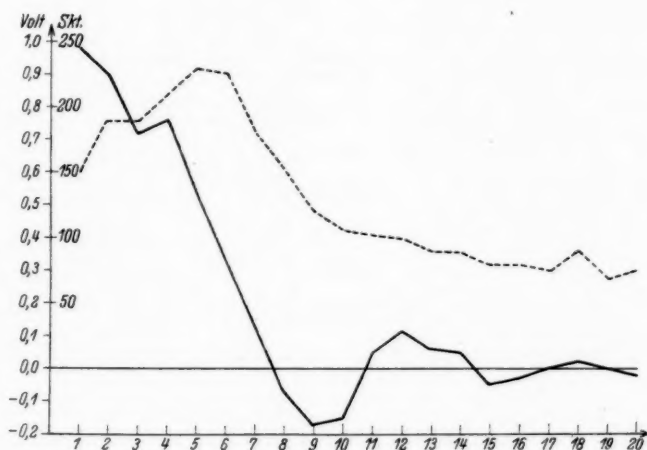


Fig. 5. Nickel gegen Platin

— VPD; ---- Lichtelektrische Empfindlichkeit des Ni

Tabelle 4
Folie aus Nickel

	Behandlung	V P D	Licht- elektrische Empfindlich- keit
1.	Zu Beginn, frisch eingesetzt.		
2.	2 Std. Vakuum, Zimmertemperatur	+ 0,98	150
3.	5 Tage im Vakuum, Zimmertemperatur	+ 0,90	189
3.	2 Std. im Ofen bei 350° C.		
	Metalle nicht behandelt	+ 0,72	189
4.	15 Std. im Vakuum bei Zimmertemperatur	+ 0,76	210
5.	7 Std. im Ofen bei 400° C.		
	Folie 1 Sek. geglüht	+ 0,53	228
6.	15 Std. im Ofen bei 420° C.		
	Folie 3 Sek. geglüht	+ 0,34	225
7.	8 Std. im Ofen bei 520° C.		
	Folie 1 Min. geglüht	+ 0,13	180
8.	15 Std. im Ofen bei 520° C.		
	Folie 5 Min. geglüht	- 0,07	150
9.	3 Std. im Ofen bei 570° C.		
	Folie 10 Min. geglüht	- 0,17	120
10.	4 Std. im Ofen bei 570° C.		
	Folie 10 Min. geglüht	- 0,15	105
11.	15 Std. im Ofen bei 580° C.		
	Anode 1 Sek., Folie 5 Min. geglüht	+ 0,05	102
12.	3 Std. im Ofen bei 600° C.		
	Anode 15 Min. geglüht	+ 0,12	99
13.	4 Std. im Ofen bei 600° C.		
	Anode und Folie 15 Min. geglüht	+ 0,06	90
14.	20 Std. kalt unter Vakuum gestanden. Dann 3 Std. im Ofen bei 600° C.		
	Anode und Folie 15 Min. geglüht	+ 0,05	90
15.	7 Std. im Ofen bei 600° C.		
	Anode 30, Folie 25 Min. geglüht	- 0,05	80
16.	16 Std. im Ofen bei 550° C.		
	Anode 30, Folie 5 Min. geglüht	- 0,03	80
17.	8 Std. im Ofen bei 600° C.		
	Anode und Folie 45 Min. geglüht	0,00	75
18.	15 Std. im Ofen bei 500° C.		
	Anode 15, Folie 5 Min. geglüht	+ 0,02	90
19.	7 Std. im Ofen bei 600° C.		
	Anode und Folie 45 Min. geglüht	0,00	69
20.	20 Std. im Ofen bei 350° C.		
	Metalle nicht behandelt	- 0,02	75

Beim weiteren Glühen schmolz der Platinzylinder von dem haltenden Nickeldraht ab, so daß weitere Messungen unmöglich wurden.

Die Meßresultate der Tab. 4 gibt Fig. 5 wieder.

Tabelle 5
Folie aus Silber

	Behandlung	VPD	Licht- elektrische Empfindlich- keit
1.	Zu Beginn, frisch eingesetzt. 14 Std. Vakuum, Zimmertemperatur.	+ 0,47	160
2.	20 Std. Vakuum, Zimmertemperatur. Folie 1 Sek. geglüht	+ 0,35	180
3.	8 Std. Vakuum, Zimmertemperatur. Folie 1 Sek. geglüht	+ 0,30	280
4.	36 Std. Vakuum, Zimmertemperatur. Folie 3 Sek. geglüht	+ 0,27	312
5.	4 Std. im Ofen bei 400° C. Metalle nicht behandelt	+ 0,30	312
6.	7 Std. im Ofen bei 480° C Anode 3 Sek. geglüht	+ 0,33	284
7.	15 Std. im Ofen bei 500° C. Anode 5 Min. geglüht	+ 0,33	292
8.	2 Std. im Ofen bei 550° C. Anode und Folie 5 Min. geglüht	+ 0,20	368
9.	5 Std. im Ofen bei 580° C. Folie 30 Min. geglüht	+ 0,10	408
10.	16 Std. im Ofen bei 575° C. Folie 45 Min. geglüht	+ 0,02	300
11.	10 Std. im Ofen bei 590° C. Folie 40 Min. geglüht	0,00	200
12.	11 Std. im Ofen bei 600° C. Folie 25 Min. geglüht	- 0,10	160
13.	8 Std. im Ofen bei 600° C. Anode 25, Folie 10 Min. geglüht	- 0,02	120
14.	15 Std. im Ofen bei 590° C. Anode 10 Min. geglüht	+ 0,01	120
15.	8 Std. im Ofen bei 600° C. Anode 30, Folie 60 Min. geglüht	0,00	108
16.	15 Std. im Ofen bei 600° C. Anode 20, Folie 120 Min. geglüht	+ 0,03	108
17.	8 Std. im Ofen bei 600° C. Anode und Folie 30 Min. geglüht	+ 0,01	108
18.	Luft eingelassen. Nach 24 Std. evakuiert und gemessen	+ 0,45	180

Die Messungen der Tab. 5 gibt Fig. 6 wieder.

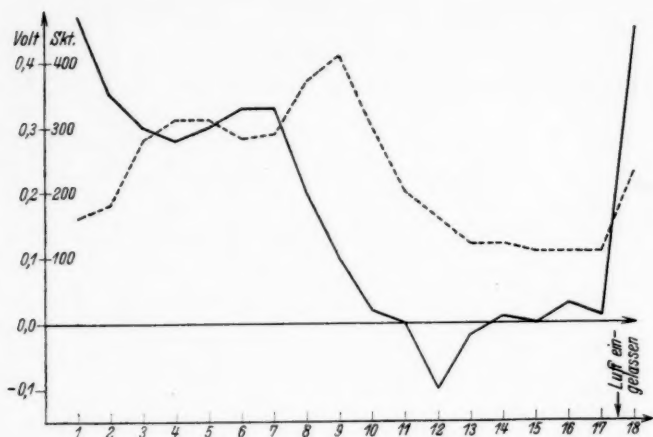


Fig. 6. Silber gegen Platin.

— VPD; ---- Lichtelektrische Empfindlichkeit des Ag

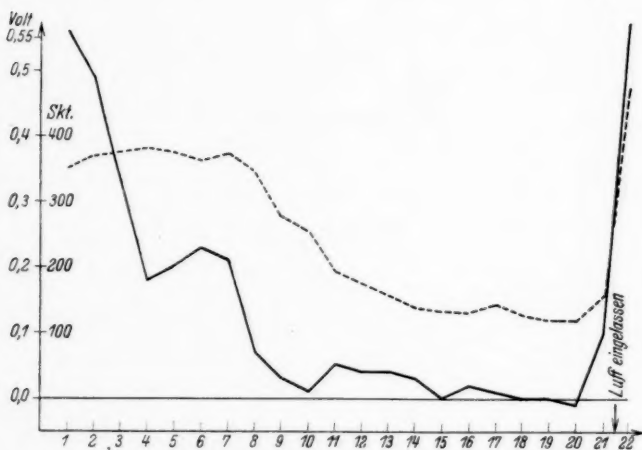


Fig. 7. Kupfer gegen Platin.

— VPD; ---- Lichtelektrische Empfindlichkeit des Cu

Tabelle 6
Folie aus Kupfer

	Behandlung	V P D	Licht- elektrische Empfindlich- keit der Folie
1.	Zu Beginn, frisch eingesetzt.		
2.	3 Std. Vakuum, Zimmertemperatur	+ 0,56	350
	5 Std. im Ofen bei 330° C.		
	Folie 1 Sek. geglüht	+ 0,49	370
3.	12 Std. im Ofen bei 350° C.		
	Folie 2 Sek. geglüht	+ 0,33	375
4.	8 Std. im Ofen bei 380° C.		
	Folie 5 Sek. geglüht	+ 0,18	383
5.	14 Std. im Ofen bei 400° C.		
	Anode und Folie 5 Sek. geglüht	+ 0,20	376
6.	5 Std. im Ofen bei 400° C.		
	Anode und Folie 10 Sek. geglüht	+ 0,23	362
7.	5 Std. im Ofen bei 450° C.		
	Anode 5, Folie 1 Min. geglüht	+ 0,21	373
8.	13 Std. im Ofen bei 480° C.		
	Anode 5, Folie 2 Min. geglüht	+ 0,07	348
9.	4 Std. im Ofen bei 500° C.		
	Anode und Folie 5 Min. geglüht	+ 0,03	278
10.	5 Std. im Ofen bei 520° C.		
	Anode und Folie 15 Min. geglüht	+ 0,01	253
11.	16 Std. im Ofen bei 550° C.		
	Anode und Folie 15 Min. geglüht	+ 0,05	194
12.	20 Std. im Ofen bei 570° C.		
	Anode 20, Folie 25 Min. geglüht	+ 0,04	176
13.	5 Std. im Ofen bei 560° C.		
	Anode 25, Folie 30 Min. geglüht	+ 0,04	158
14.	5 Std. im Ofen bei 580° C.		
	Anode 30, Folie 40 Min. geglüht	+ 0,03	137
15.	12 Std. im Ofen bei 600° C.		
	Anode und Folie 45 Min. geglüht	0,00	131
16.	4 Std. im Ofen bei 580° C.		
	Anode und Folie 50 Min. geglüht	+ 0,02	130
17.	4 Std. im Ofen bei 600° C.		
	Anode 45, Folie 60 Min. geglüht	+ 0,01	142
18.	12 Std. im Ofen bei 600° C.		
	Folie 60 Min. geglüht	0,00	128
19.	5 Std. im Ofen bei 590° C.		
	Anode 30, Folie 60 Min. geglüht	0,00	117
20.	4 Std. im Ofen bei 600° C.		
	Anode und Folie 60 Min. geglüht	- 0,01	119
21.	14 Std. im Ofen bei 600° C.		
	Metalle nicht behandelt	+ 0,10	155
22.	Luft eingelassen.		
	Nach 7 Std. evakuiert und gemessen	+ 0,55	472

Die Meßresultate der Tab. 6 gibt Fig. 7 graphisch wieder.

Tabelle 7
Folie aus Molybdän

	Behandlung	VPD	Licht- elektrische Empfindlich- keit der Folie
1.	Zu Beginn, frisch eingesetzt. Nach dem Evakuieren sofort gemessen . . .	+ 0,41	350
2.	Zelle nicht geheizt. Anode 1, Folie 5 Min. geglüht	+ 0,17	350
3.	19 Std. im Ofen bei 500° C. Anode 10, Folie 5 Min. geglüht	+ 0,05	300
4.	18 Std. im Ofen bei 550° C. Anode 15, Folie 20 Min. geglüht	+ 0,05	225
5.	7 Std. im Ofen bei 600° C. Anode 45, Folie 30 Min. geglüht	+ 0,03	180
6.	14 Std. im Ofen bei 600° C. Anode und Folie 30 Min. geglüht	0,00	150
7.	10 Std. im Ofen bei 600° C. Anode 60, Folie 45 Min. geglüht	- 0,01	135
8.	13 Std. im Ofen bei 600° C. Anode 80, Folie 120 Min. geglüht	- 0,01	151
9.	8 Std. im Ofen bei 600° C. Anode und Folie 60 Min. geglüht	+ 0,01	125
10.	20 Std. im Ofen bei 600° C. Anode 80, Folie 60 Min. geglüht	+ 0,01	100
11.	18 Std. im Ofen bei 550° C. Metalle nicht behandelt	- 0,02	100
12.	Luft eingelassen. Nach 3 Std. evakuiert und gemessen	+ 0,38	249

Die Meßresultate der Tab. 7 gibt Fig. 8 wieder.

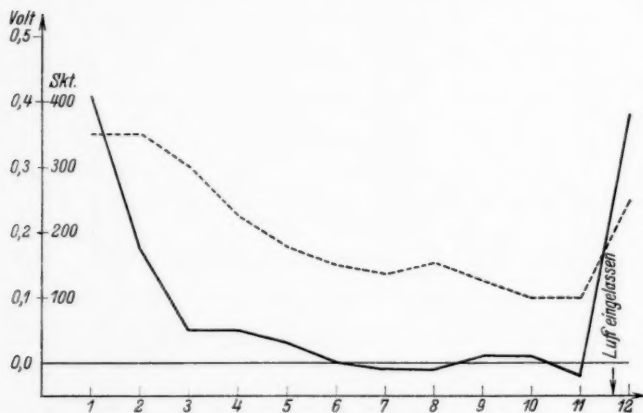


Fig. 8. Molybdän gegen Platin

— VPD; ---- Lichtelektrische Empfindlichkeit des Mo

Tabelle 8
Folie aus Zink

	Behandlung	VPD	Licht- elektrische Empfindlich- keit der Folie
1.	Zu Beginn, frisch eingesetzt.		
	Vakuum, Zimmertemperatur	+ 1,47	347
2.	17 Std. im Ofen bei 160° C.		
	Metalle nicht behandelt	+ 1,45	350
3.	24 Std. im Ofen bei 160° C.		
	Metalle nicht behandelt	+ 1,45	330
4.	36 Std. im Ofen bei 160° C.		
	Folie 12 Std. etwa 100° C.	+ 1,46	335
5.	48 Std. im Ofen bei 160° C.		
	Folie 24 Std. geheizt	+ 1,44	360
6.	64 Std. im Ofen bei 160° C.		
	Folie 40 Std. geheizt	+ 1,45	345
7.	82 Std. im Ofen bei 160° C.		
	Folie 58 Std. geheizt	+ 1,44	346
8.	96 Std. im Ofen bei 160° C.		
	Folie 72 Std. geheizt	+ 1,44	338
9.	120 Std. im Ofen bei 160° C.		
	Folie 96 Std. geheizt	+ 1,45	368
10.	144 Std. im Ofen bei 160° C.		
	Folie 120 Std. geheizt	+ 1,44	362
11.	168 Std. im Ofen bei 160° C.		
	Folie 144 Std. geheizt	+ 1,44	349
12.	192 Std. im Ofen bei 160° C.		
	Folie 168 Std. geheizt	+ 1,43	338

Die Messungen der Tab. 8 gibt Fig. 9 wieder.

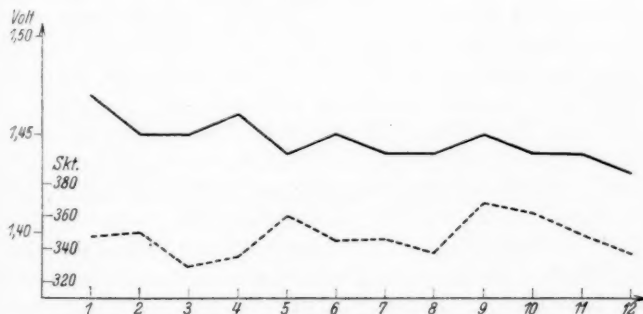


Fig. 9. Zink gegen Platin.

— VPD; ---- Lichtelektrische Empfindlichkeit des Zn

III. Diskussion der Ergebnisse

Die Versuche ergaben, daß es mit der beschriebenen Apparatur aus Quarzglas möglich ist, ohne Trockenmittel, allein durch Heizen des Rohres und Glühen aller Metallteile, den Voltaeffekt an einer ganzen Reihe von Metallen innerhalb der Fehlergrenzen zum Verschwinden zu bringen. Damit ist der Beweis für die Richtigkeit der chemischen Theorie über die Entstehung des Voltaeffektes erbracht.

Die Abnahme des Voltaeffektes bis zu Null tritt offenbar bei jedem Metall ein, sofern es möglich ist, es im Hochvakuum gut auszuglühen. Dieser so erreichte Zustand der Metalle ist kein vorübergehender, sondern es ist möglich, bei gutem Vakuum und dauerndem Ausheizen das Entstehen einer Voltapotentialdifferenz beliebig lange fernzuhalten.

Daß die Erscheinung des Verschwindens des Voltaeffektes nicht etwa darauf beruht, daß Metall von der Folie verdampft ist und sich auf der Anode niedergeschlagen hat, geht daraus hervor, daß sich beim Nachlassen mit dem Heizen und bei Verschlechterung des Vakuums der Effekt sofort wieder einstellt bzw. vergrößert und nach Lufteinlaß seinen alten Wert wieder annimmt.

Ordnet man die Metalle nach den Anfangswerten ihrer Potentialdifferenzen gegen Platin, so erhält man die folgende Reihe:

Zn, Fe, Ni, W, Cu, Ag, Ta, Mo.

Diese Reihenfolge stimmt im großen und ganzen mit der Reihenfolge der Metalle in der elektrolytischen Spannungsreihe überein.

Wenn die Versuche mit Zink als Folie keine größere Erniedrigung des Effektes brachten, so hat das den einfachen Grund, daß mit der Temperatur beim Ausheizen der Zelle nicht hoch genug gegangen werden konnte, um die Wasserhaut von den Metallen restlos zu entfernen. Bei der Temperatur von 160° C kann man kaum von dem Quarzglas annehmen, das es entgast ist, wieviel weniger erst vom Zink, wo noch chemische Bindung in Frage kommt.

Um den Effekt an Zink und solchen Metallen, die sich in Form von Folien nicht ausglühen lassen, zu messen, wäre wohl eine Herstellung der Metallflächen durch Destillation im Vakuum, wie es von A. L. Hughes¹⁾ versucht wurde, der rechte Weg.

Nach der Theorie von F. Krüger²⁾ soll der Voltaeffekt mit dem lichtelektrischen Effekt parallel verlaufen. Das kommt bei den Versuchen, besonders in der letzten Hälfte der Meßreihen, klar heraus.

1) A. L. Hughes, *Phil. Mag.* **28**. S. 337. 1914.

2) F. Krüger, *Ztschr. f. Elektrochemie* **22**. S. 365. 1916.

Im ersten Teil dagegen fällt mit dem Sinken des Voltaeffektes ein Ansteigen der lichtelektrischen Empfindlichkeit zusammen. Das ist kein Widerspruch zu dieser Theorie, denn durch das Glühen der Metalle wird mit der Entfernung der Wasser- und Gashaut den Elektronen der Austritt erleichtert, so daß zunächst ein Anstieg der lichtelektrischen Empfindlichkeit eintritt. Mit dem völligen Verschwinden der Wasser- und Gashaut von den Metallen geht dann auch die lichtelektrische Empfindlichkeit um ein Vielfaches zurück und läuft schließlich mit dem Voltaeffekt parallel. Wenn nun mit dem Verschwinden des Voltapotentials der lichtelektrische Effekt nicht verschwindet, sondern als ein Bruchteil seines Anfangswertes erhalten bleibt, so liegt das daran, daß der Voltaeffekt an das Vorhandensein einer Wasserhaut gebunden ist, der lichtelektrische Effekt jedoch nicht, sondern wesentlich nur an das Vorhandensein einer Gasbeladung der Elektrode.

Zu erklären bleibt noch das Auf- und Absteigen des Voltaeffektes im letzten Teil der Meßreihen. Das beruht darauf, daß die Metalle sich zwischen den Messungen wieder beladen. Da die Metalle nicht immer gleichzeitig geglüht wurden, destillierte beim Glühen der einen Elektrode Wasserdampf auf die andere, vorher schon gereinigte Elektrode über, so daß der Effekt, falls die Elektrode nicht nochmals geglüht wurde, größer erschien. Erst nach mehreren Glühungen sind die Metalle so rein, daß dieses Hin- und Herdestillieren aufhört.

Besonders kommt dieses Hin- und Herspringen des Effektes beim Entgasen von Tantal zum Ausdruck. Tantal belädt sich sehr leicht, so daß der Voltaeffekt schon ansteigt, wenn nur ganz geringe Mengen Wasserdampf vorhanden sind, da diese vom Tantal aufgenommen werden.

Zusammenfassung

Es wurde der Voltaeffekt an einer Reihe von Metallen mittels der Methode des lichtelektrischen Sättigungsstromes in einer Zelle aus Quarzglas, an der jede Kittstelle vermieden war, gemessen. Obwohl die Meßelektrode wie die Auffangelektrode, die aus Platin bestand, konnten in Hochvakuum gründlich ausgeheizt und damit von anhaftenden Wasserhäuten, wie auch von Gasbeladungen befreit werden.

So gelang es, die Voltapentialdifferenz der Metalle Wolfram, Tantal, Eisen, Nickel, Silber, Kupfer und Molybdän, gemessen gegen eine Platinelektrode, durch langdauerndes Ausglühen aller Teile im besten Vakuum völlig zum Verschwinden zu bringen. Beim Ein-

lassen feuchter Luft in das Meßgefäß stellte sich der Effekt in seiner alten Größe wieder her. Damit ist die sogenannte chemische Theorie des Voltaeffektes an Metallen bei Zimmertemperatur als richtig erwiesen. Wenn an Zink keine stärkere Erniedrigung des Voltaeffektes erreicht wurde, so liegt das offenbar nur daran, daß bei der angewandten Heiztemperatur von 160°C noch keine Beseitigung der Wasserhaut zu erreichen war. Parallel mit dem Voltaeffekt wurde an den genannten Metallen stets auch der lichtelektrische Effekt gemessen. Es zeigte sich, daß dieser dem Voltaeffekt im allgemeinen durchaus parallel verläuft, abgesehen von dem Beginn des Ausglühens, wo der lichtelektrische Effekt wegen der Beseitigung der Wasser- und Gashaut auf den Metallen zunächst ansteigt, während der nur durch die Wasserhaut bedingte Voltaeffekt bereits absinkt.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 13. März 1936)

**Über das Absorptionsspektrum von Wasser,
wäßrigen Lösungen und Alkoholen
zwischen 0,70—0,95 μ**

Von Ernst Ganz¹⁾

(Mit 11 Figuren)

I. Problemstellung

Collins²⁾ hat die Temperaturabhängigkeit der Absorption von flüssigem Wasser im Gebiet von 0,70—2,1 μ gemessen. Er fand dabei zwischen 0 und 95° besonders starke Beeinflussung der Banden bei 0,775 und 0,845 μ bezüglich Intensität wie Lage.

Aschkinass³⁾ hatte diese beiden Banden schon 1895 gefunden und ihre Lage zwischen 0,750—0,775 μ bzw. 0,83—0,85 μ angegeben. Die Bande 0,77 μ ist auch von Lange und Schusterius⁴⁾ gemessen worden. Sie untersuchten die Abhängigkeit der Absorption von der Reinheit des Wassers und machten dabei die erstaunliche Feststellung, daß die Intensität dieser Bande zunahm in der Reihenfolge: Leitungswasser, destilliertes Wasser, doppelt destilliertes Wasser. Im Maximum der Bande, das Lange bei 0,775 μ angab, absorbierte das doppelt destillierte Wasser 8% mehr als das Leitungswasser.

Diese Arbeiten ließen diese beiden Banden zur Untersuchung der Beeinflussung des Wassers durch Temperaturänderungen und durch gelöste Stoffe besonders geeignet erscheinen.

II. Methode und Versuchsanordnung

Zur Darstellung der Absorptionsmessungen wird die Bunsensche Absorptionskonstante k benutzt:

$$\frac{J_1}{J_2} = 10^{-k(d_1 - d_2)}.$$

J_1 und J_2 sind die von den Schichtdicken d_1 bzw. d_2 durchgelassenen Lichtströme.

1) Dissertation, angenommen von der Philosophischen Fakultät II. Sektion der Universität München am 29. Januar 1936.

2) J. R. Collins, Phys. Rev. **26**. S. 771. 1925.

3) E. Aschkinass, Ann. d. Phys. **55**. S. 401. 1895.

4) L. Bange u. C. Schusterius, Ztschr. phys. Chem. **159**. S. 303. 1932.

Diese Methode hat den Vorteil, von der spektralen Emissionsverteilung der Strahlungsquelle und der spektralen Empfindlichkeit des Strahlungsempfängers unabhängig absolute Werte zu liefern, die auch durch keinerlei Reflexionsverluste gefälscht sind.

Die zu den nachfolgenden Messungen verwendete Apparatur ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Als Strahlungsquelle dient die

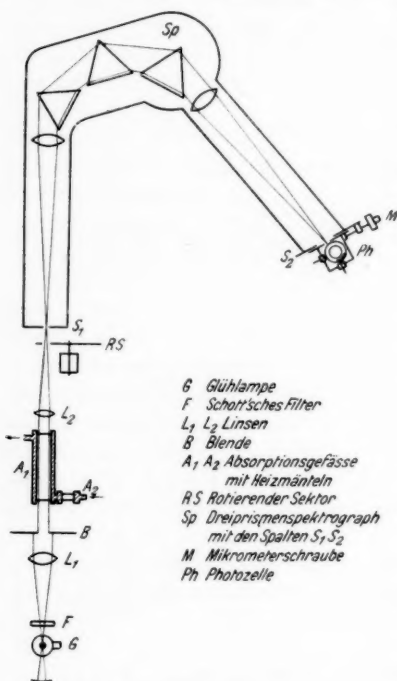


Fig. 1. Versuchsanordnung

wurden zwei Tröge von 20 bzw. 2 cm Länge verwendet. Auf Rohre von 35 mm Durchmesser waren planparallel geschliffene Quarzplatten aufgeschmolzen. Die beiden Tröge waren auf einem Schlitten justierbar befestigt. Die genaue Einstellung senkrecht zum Strahlengang wurde durch Autokollimation kontrolliert. Durch Bindfadenzug vom Beobachtungsplatz aus ließ sich abwechselungsweise einer

einzig mit 50 Watt belastete Wendel der Glühlampe *G*. Eine Konvexlinse *L*₁ von 26 cm Brennweite erzeugt ein paralleles Bündel, dessen durch die Kreisblende *B* begrenzter zentraler Teil den Absorptionströg *A*₁ bzw. *A*₂ durchsetzt. Die Linse *L*₂ bildet den Glühfaden auf den Eintrittsspalt des als Monochromator verwendeten Spektrographen ab. Eine an der Kameraseite angebrachte Photozelle *Ph* ermöglicht die unmittelbare Photometrierung des Spektrums.

Im folgenden soll auf einige Einzelheiten der an sich einfachen Anordnung eingegangen werden. Die Absorptionströge¹⁾ bestanden aus reinem Quarz. Zur Eliminierung der Reflexionsverluste an den Grenzflächen Luft-Quarz und Quarz-Flüssigkeit

1) In sehr sorgfältiger Ausführung geliefert von der Deutschen Quarzschmelze, Berlin-Staaken.

der beiden Tröge in den Strahlengang bringen. Der Vergleich der Durchlässigkeit der leeren Tröge zeigte, daß die Abschlußscheiben des kurzen Troges das ganze untersuchte Spektralgebiet um 2% mehr schwächten als die des langen. Sämtliche Absorptionsmessungen sind mit diesem Faktor korrigiert.

Wasser absorbiert in den verwendeten Schichtdicken alle Strahlung über $1\ \mu$ Wellenlänge nahezu vollkommen und erwärmt sich dadurch. Diese Temperaturänderungen in den Absorptionströgen machten sich in zwei Richtungen unangenehm bemerkbar: 1. durch die starke Temperaturabhängigkeit der Absorption selbst und 2. in noch stärkerem Maße durch die bei ungleichmäßiger Erwärmung entstehenden Schlieren. Die Absorptionsgefäße wurden deshalb mit doppelwandigen Messingmänteln umgeben, durch die Leitungswasser oder für die Messungen bei höheren Temperaturen entsprechend vorgewärmtes Wasser strömte. Die Temperatur konnte vom Beobachtungsplatz aus dauernd an der Thermokraft eines an der Wandung des langen Absorptionsrohres angebrachten Silber-Konstantan-Elementes verfolgt werden.

Der *Spektrograph* (Steinheil, Öffnung 1:5,4) enthielt drei Glasprismen von einem brechenden Winkel von 60° und einer Basislänge von 13, 14 bzw. 15 cm. An Stelle der Kassette wurde eine Messingplatte eingebaut, auf der sich ein Schlitten durch eine Mikrometerschraube meßbar durch das Spektrum verschieben ließ. Die Schraube war mit Linien von Li, Ne, K und Ar in Wellenlängen geeicht. Auf dem Schlitten wurde ein Spalt und dahinter die Photozelle angebracht¹⁾. Zur Sicherung der Justierung wurden Kamera- und Kollimatorarm untermauert. Von Zeit zu Zeit wurde das Kaliumdublett zur Kontrolle photoelektrisch gemessen. Mit einer Ausnahme waren nur ganz geringfügige Nachjustierungen notwendig. Die zur direkten Photometrierung erforderliche Konstanz der Kaliumlichtquelle wurde mit einem Zerstäubungsbrenner erreicht.

Durch ein unmittelbar vor der Lichtquelle angebrachtes Schottches Filter RG 2 wurde alle Strahlung von kürzeren Wellenlängen als $0,65\ \mu$ absorbiert, damit die Absorptionsmessungen nicht durch kurzwellige Streustrahlung gefälscht wurden.

Die Breite der Monochromatorspalte wurde so klein gewählt, als es die Empfindlichkeit von Photozelle und Galvanometer erlaubte. Bei einer Breite von 0,1 mm des Spaltes vor der Photo-

1) Unmittelbar photoelektrisch konnte nur das Kaliumdublett 7664/99 ÅE und die drei Argonlinien 9124, 9226, 9659 ÅE gemessen werden. Die anderen Linien waren wegen zu geringer Intensität nur photographisch festzustellen.

zelle konnte gerade noch zuverlässig im ganzen untersuchten Spektralbereich gemessen werden. Durch photographische und photometrische Versuche wurde festgestellt, daß diese Spaltbreite durch den Eintrittsspalt bei einer Breite von 0,1 mm gerade voll ausgeleuchtet wurde.

Über die verwendeten Spaltbreiten im Vergleich zur mittleren Bandenbreite und zu früheren Messungen gibt Tab. 1 Auskunft.

Tabelle 1
Zusammenstellung der Spaltbreiten

	ÅE	ÅE
Mittlere spektrale Lage der Absorptionsbanden . .	7700	8400
Mittlere Breite der Absorptionsbanden etwa . . .	600	200
Spaltbreite bei Aschkinass	125	100
Collins	50	95
Lange etwa	20	—
Ganz	12,5	16,7

Die Bande 8400 ÅE wird also mit der 5,7—6 mal größeren Auflösung wesentlich genauer untersucht als früher.

Die *Photozelle* saß unmittelbar hinter dem verschiebbaren Spalt in einem lichtdicht schließenden, mit Phosphorpentoxyd getrocknetem Kasten. Da eine mit Argon gefüllte Rubidiumzelle in Verbindung mit einem Einfadenelektrometer in Rot und Ultrarot eine viel zu geringe Empfindlichkeit hatte, wurde eine von Pressler (Leipzig) bezogene edelgasgefüllte Zelle mit sogenannter Phonopreßschicht benutzt, welche bei einer maximalen Empfindlichkeit bei 0,85 bis zu 1,15 μ brauchbar ist. Um bei der spektral verschiedenen Empfindlichkeit der Photozelle immer Ausschläge gewünschter Größe zu erhalten, wurde die Stromstärke der Lichtquelle¹⁾ entsprechend reguliert, da Veränderung der an der Zelle angelegten Spannung sich nicht als zweckmäßig erwies. Die Photoströme wurden mit einem Galvanometer von Hartmann & Braun gemessen, das bei einem Skalenabstand von 5,5 m eine Empfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-11}$ Amp./mm hatte. Da die Zelle bei Belichtung eines kleinen, durch den Monochromatorspalt begrenzten Streifens der photoelektrischen Schicht keine reproduzierbaren Ströme lieferte, wurde die ganze Schicht mit einer kleinen, im Photozellenkasten angebrachten Glühlampe ausgeleuchtet²⁾. Der dadurch entstehende Photostrom wurde kompensiert; dann konnte die aus dem Monochromator tretende Strah-

1) Akkumulatoren großer Kapazität gaben bei sorgfältiger Pflege die erforderliche Konstanz, obwohl der Meßbereich gerade im steilsten Abfall der Emissionsverteilung der Glühlampe lag.

2) Nähere Angaben vgl.: E. Ganz, Zschr. f. Astrophys. (im Druck).

lung zuverlässig mit dem Galvanometer gemessen werden. Zur Prüfung der Proportionalität von einfallender Lichtintensität und Photostrom wurden vor und nach jeder Messung rotierende Sektoren von 10, 20 ... 90% Durchlässigkeit benutzt. Die Schwächung des Lichtes war frequenzunabhängig. Die Änderung der Proportionalitätskonstante betrug nach entsprechender Vorbehandlung der Zelle nie über 2%; sie wurde bei längeren Meßreihen rechnerisch berücksichtigt.

III. Messung der Temperaturabhängigkeit der Absorption von Wasser¹⁾

Das untersuchte Wasser wurde in der von Auer²⁾ beschriebenen Anordnung destilliert. Die Reinheit des Wassers wurde durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit in einer Wechselstrombrücke mit Röhrengenerator geprüft. Sie betrug nie mehr als $1,3-1,4 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Da sich bei den Messungen der Temperaturabhängigkeit der Absorption infolge der Volumenzunahme der Flüssigkeit bei steigender Temperatur weniger absorbierende Substanz im Lichtweg befand, wurden alle Messungen auf die der Vergleichstemperatur von 4° entsprechende Menge umgerechnet:

$$k^{t/4} = \frac{1}{(d_2 - d_1) \varrho_t} \log \frac{J_1}{J_2},$$

wo ϱ_t die Dichte bei der Versuchstemperatur bedeutet.

In Fig. 2 sind als Beispiele aus vielen Messungen die Absorptionskurven für 12, 35, 55 und 87° aufgezichnet (Wellenlänge in μ als Abszisse, die Absorptionskonstante $k \cdot 10^3$ als Ordinate). Die erste Bande zeigt genau dieselbe Temperaturabhängigkeit, wie sie schon von Collins (a. a. O.) gefunden worden ist. Die Intensität der Bande bei 0,77 μ nimmt bei steigender Temperatur zu, das Maximum der Absorption verschiebt sich nach kurzen Wellenlängen. Die Bande bei 0,84 μ , die bei Zimmertemperatur kaum zu erkennen ist, tritt bei 87° ganz scharf hervor. (Wegen der kleineren Spaltbreite wesentlich schärfer, als Collins für 90° gefunden hatte.)

In Tab. 2 sind die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Wellenlängen der Absorptionsmaxima bei Zimmertemperatur zusammengestellt.

1) H. Wild (Pogg. Ann. 134. S. 582. 1868) hatte, angeregt durch die Verschiedenheit der Färbung der Seen im Sommer und im Winter, schon 1868 die Temperaturabhängigkeit der Wasserabsorption für weißes Licht untersucht. Er fand, daß Wasser bei 24° 3% mehr absorbierte als bei 6°.

2) H. Auer, Ann. d. Phys. [5] 18. S. 602. 1933.

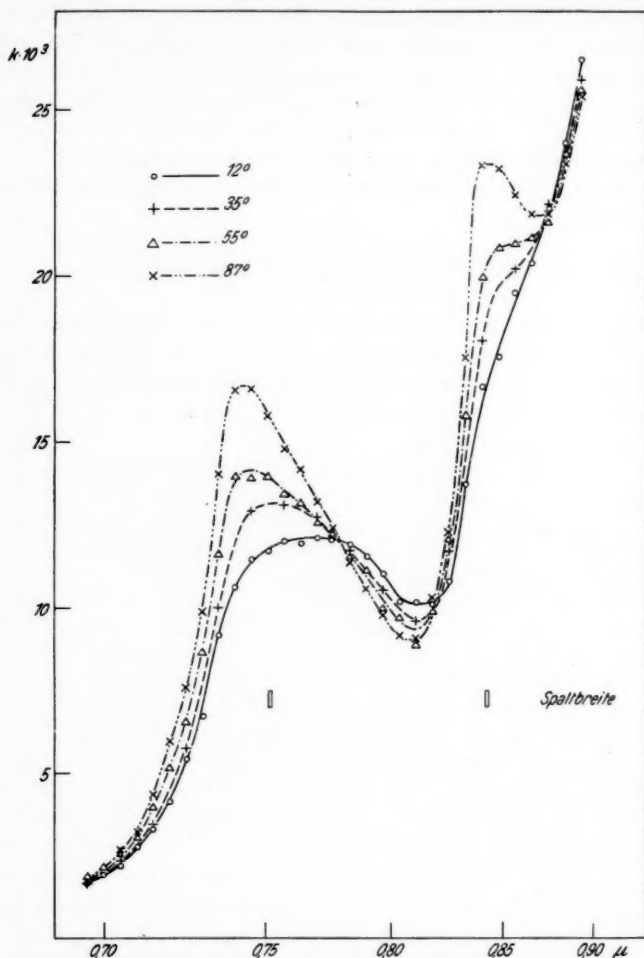


Fig. 2. Wasser, dreimal destilliert. Temperaturabhängigkeit der Absorption

Zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Absorptionskonstanten bieten sich zwei grundlegend verschiedene Möglichkeiten: entweder stellt man die Absorptionskonstanten bei den verschiedenen Temperaturen für eine bestimmte Wellenlänge als Funktion der Temperatur dar (Isochromaten); oder man trägt die Absorptionswerte des Maximums (also für jede Temperatur bei einer anderen Wellenlänge) gegen die Temperatur auf.

Tabelle 2
Lage der Absorptionsmaxima

	1. Bande in μ	2. Bande in μ
Aschkinass	0,750—0,775	0,83—0,85
Collins	0,76	(0,84)
Ellis ¹⁾	0,745	0,845
Lange	0,750—0,755	—
Ganz	0,762	0,842

In Fig. 3 ist die erste Methode angewandt worden, und zwar für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums bei 87°, da hier der Effekt am größten ist und deshalb der Meßfehler von $\pm 2\%$ am wenigsten stört. Aus der

Figur ist ersichtlich, daß die Übereinstimmung zwischen Collins' und meinen Werten für die erste Bande sehr gut ist. Die Absorptionskonstante nimmt mit steigender Temperatur linear zu. Für die zweite Bande besteht Übereinstimmung in den Absolutwerten von k nur für 0,5°. Da für diese Temperatur von der Bande noch nichts zu bemerken ist, kann sich die verschiedene Spaltbreite auch noch nicht auswirken. Je ausgeprägter aber das Maximum wird, um so mehr bleiben die Collinsschen

Werte hinter den hier gemessenen zurück. Die Temperaturabhängigkeit ist (auch bei Collins) linear. Mißt man mit genügend schmalem Spalt, wie es hier geschehen ist, so erhält man für das zweite Maximum denselben Temperaturkoeffizienten wie für das erste Maximum. Wenn man die Temperaturabhängigkeit für andere Wellenlängen aufzeichnet, so bleibt die Linearität annähernd erhalten. Je weiter man sich vom Maximum entfernt, um so kleiner

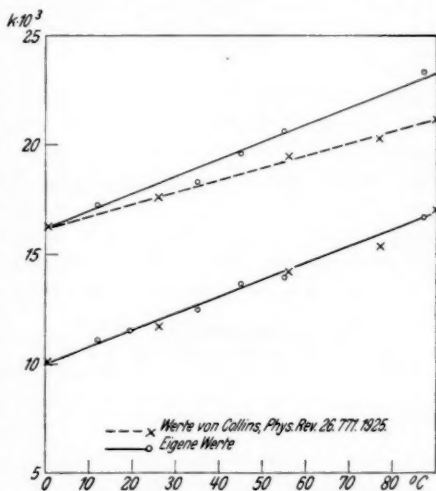


Fig. 3. Wasser, dreimal destilliert.
Temperaturabhängigkeit der Absorption:
untere Kurve 0,743 μ ; obere Kurve 0,843 μ

1) J. W. Ellis, Journ. Opt. Soc. Amer. 8. S. 1. 1924.

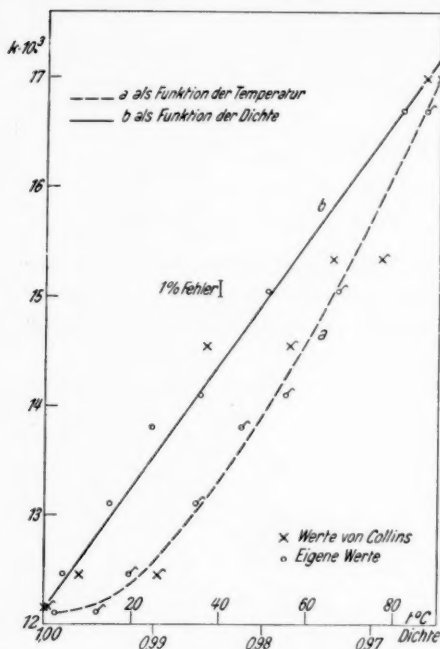


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit der Absorptionskonstanten im Maximum

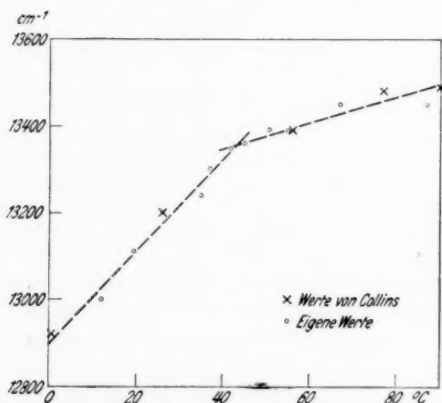


Fig. 5. Spektrale Lage des Absorptionsmaximums als Funktion der Temperatur

wird der Temperaturkoeffizient. Im Schnittpunkt der Absorptionskurven ist er Null und wird im Minimum der Absorption negativ.

Die Temperaturabhängigkeit der Absorptionskonstanten im Maximum der Absorption (zweite Methode) ist in Fig. 4, Kurve *a*, dargestellt. (Hier und in der folgenden Figur wird nur die erste Bande $0,77 \mu$ betrachtet, da die zweite Bande erst über 60° ein definiertes Maximum hat.) Trägt man dieselben *k*-Werte als Funktion der Dichte auf (Fig. 4b), so ergibt sich innerhalb der zu erwartenden Genauigkeit *Proportionalität zwischen Absorptionskonstante und Dichte*.

In Fig. 5 ist die Lage des Absorptionsmaximums in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Der Temperaturkoeffizient der Verschiebung ist bei tiefen Temperaturen größer als bei hohen, [Auer¹⁾ fand ähnliches Verhalten der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Wasser], er ändert sich zwischen 40 und 45° stark.

1) H. Auer, Ann. d. Phys. [5] 18. S. 593. 1933.

Magat¹⁾ machte auf verschiedene Eigenschaften des flüssigen Wassers aufmerksam, die zwischen 35 und 45° Diskontinuitäten aufweisen: Kompressibilität, Brechungsindex, Viskosität, spezifische Wärmen, Temperatúrausdehnung, Löslichkeit in nicht polaren Flüssigkeiten, Streuung von Röntgenstrahlen. Vor allem findet er, daß die Ramanbande $\Delta\nu = 500 - 700 \text{ cm}^{-1}$ plötzlich verschwindet, wenn die Temperatur über 37° steigt. Als Arbeitshypothese wird angenommen, die Ursache dieser Effekte sei die Abnahme der zwischenmolekularen Kräfte zwischen 35 und 45°, so daß zwischenmolekulare Schwingungen in Rotation übergehen können. Nach Tammann²⁾ nimmt die Konzentration der durch ihr großes Volumen ausgezeichneten Molekular I (die das Eis I bildet) mit steigender Temperatur im flüssigen Wasser ab; er erwartet deshalb zwischen 50—60° das Verschwinden der von der Molekular I verursachten Absorptionsbande bei $4,7 \mu$. Die Dispersionsstreifen von flüssigem Wasser zwischen 60—124 cm Wellenlänge werden nach Iwanow³⁾ mit steigender Temperatur weniger ausgeprägt und verschwinden zwischen 50—60°. Er schreibt diesen Effekt Molekül-aggregaten zu, die in diesem Wellenlängengebiet absorbieren und bei 50—60° schon vollkommen zerfallen sind. Aus allen diesen Arbeiten geht hervor, daß sich die Molekülstruktur des flüssigen Wassers mit steigender Temperatur nicht gleichmäßig, sondern in einem Temperaturbereich um 40—50° besonders stark ändert.

IV. Abhängigkeit der Absorption von der Reinheit des Wassers

Zunächst wurde die Untersuchung von Lange und Schusterius (a. a. O.) über die Abhängigkeit der Absorption von der Reinheit des Wassers wiederholt (Fig. 6). Innerhalb der Fehlergrenze von 2% kann *kein Unterschied* zwischen Leitungswasser, destilliertem Wasser und Leitfähigkeitswasser festgestellt werden. Der Absorptionswert des Maximums für Leitungswasser und destilliertes Wasser stimmt mit Langes Wert überein. Dagegen bleibt die von Lange gefundene Erhöhung der Bande um 8% im Falle des doppeltdestillierten Wassers vollkommen unverständlich. Zur Sicherheit wurde die Leitfähigkeit des untersuchten Wassers auch nach der Aufnahme der Absorptionskurve gemessen und unverändert befunden. Das Ausbleiben des Langeschen Effektes läßt sich also nicht durch Verunreinigung des Wassers während der Messung erklären. Zur

1) M. Magat, J. Phys. et Rad. 6 (VII). S. 179. 1935.

2) G. Tammann, Göttinger Nachr. 1926, 282; G. Tammann, Naturwiss. 15. S. 632. 1927.

3) K. Iwanow, Ann. d. Phys. 65. S. 481. 1921.

Kontrolle wurden noch 0,11 n und 0,01 n Natriumnitratlösungen gemessen. Es zeigte sich dabei, daß gelöste Stoffe in dieser geringen Konzentration die 0,77- μ -Bande noch nicht meßbar zu beeinflussen

vermögen. Die von Lange und Schusterius gefundene Abhängigkeit der Absorptionskonstanten muß also auf einer nicht beachteten Fehlerquelle beruhen.

V. Absorption von wäßrigen Lösungen¹⁾

Durch gelöste Salze wird die Absorption des Wassers stark verändert; so erhält man z. B. in Nitratlösungen bei Zimmertemperatur eine Absorptionskurve, die schon ausgeprägte Maxima, so wie Wasser bei höherer Temperatur zeigt: man kann bezüglich Intensität und Lage der Absorptionsmaxima des Wassers in Lösungen jedem gelösten Stoff eine bestimmte Wassertemperatur zuordnen.

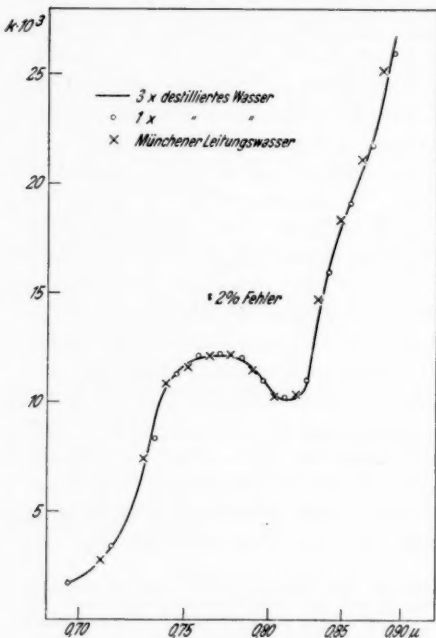


Fig. 6. Abhängigkeit der Absorption
von der Reinheit des Wassers

Dies deutet darauf hin, daß die Molekülstruktur des flüssigen Wassers durch gelöste Substanzen in ähnlicher Weise beeinflußt wird wie durch Temperaturänderungen. Ferner absorbiert bei Zimmertemperatur das in einer Lösung enthaltene Wasser wie reines Wasser bei einer um so höheren Temperatur, je größer das Anion des gelösten Stoffes ist (Cl^- , ClO_3^- , ClO_4^-). Dieser Befund führt unter Zugrundelegung der von Bernal und Fowler²⁾ entwickelten Vorstellung von einer „Quasikristallinen Struktur“ des flüssigen Wassers zu der Folgerung, daß die quasikristalline Struktur durch kleine Ionen verfestigt und durch große gestört wird.

1) Eine ausführliche Arbeit über diese Untersuchungen wird demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie, Abteilung B erscheinen.

2) J. D. Bernal u. R. H. Fowler, Journ. Chem. Phys. 1. S. 515. 1933.

VI. Absorption von Alkoholen

Im Ultrarot sind von verschiedenen Autoren¹⁾ Banden bei $6,05 \mu$, $4,7 \mu$, $3,10 \mu$, $1,94 \mu$, $1,57 \mu$, $0,97 \mu$ gefunden worden, die nur in den Absorptionsspektren solcher organischen Stoffe auftreten, die OH-Radikale enthalten. Diese Banden decken sich fast genau mit der Lage der intensiveren Banden des Wassers (vgl. nächster Abschnitt). Abney und Festing²⁾ hatten in Alkoholen bei $0,74$ und $0,87 \mu$ scharfe Absorptionsbanden gefunden, Ellis³⁾ in Ölen Banden bei $0,74$ und $0,835 \mu$. Hier sollte festgestellt werden, ob sich eine dieser in der Nähe einer Wasserbande liegenden Banden der OH-Gruppe zuordnen läßt.

In den ersten vier Alkoholen (Fig. 7) sind 3 Banden zu erkennen: $0,75 \mu$, $0,82 \mu$, $0,915 \mu$. Äthylalkohol zeigt ein viertes Maximum bei $0,77 \mu$. Durch Temperaturerhöhung werden in erster Linie die Banden bei $0,75 \mu$ intensiver, über die relativ geringe Veränderung der $0,915 \mu$ -Bande kann nichts Sicheres ausgesagt werden, da hier die verwendeten Schichtdicken schon etwa 90% absorbieren. Die Messungen bei höheren Temperaturen waren überdies durch Schlierenbildung in den Absorptionströgen erschwert. Die Erniedrigung der $0,82 \mu$ -Bande in Methylalkohol ist aber auf jeden Fall reell. Bloch und Errera und Freymann hatten übereinstimmend gefunden, daß von allen in organischen Stoffen auftretenden Banden allein die OH-Banden temperaturabhängig sind. Die Untersuchung von Benzol (Fig. 8) ergab jedoch, daß die sicher einer CH-Bindung zuzuordnende Bande bei $0,71 \mu$ mit steigender Temperatur schärfer wird. Der Temperatureffekt kann also ebenso wenig über die Zugehörigkeit der Bande zur OH- oder CH-Gruppe entscheiden wie die Verschärfung der Banden von Äthylalkohol durch Lösen von LiCl, da die $0,92 \mu$ -Bande, die auch in Benzol (bei $0,87 \mu$) auftritt und aus diesem Grunde sicher einer CH-Schwingung entspricht, dieselbe Beeinflussung zeigt wie die zu untersuchende Bande bei $0,75 \mu$. Daß Bromäthyl (Fig. 8) bei $0,735 \mu$ und $0,745 \mu$ absorbiert, ist noch kein eindeutiger Beweis, daß die $0,75 \mu$ -Bande der Alkohole nicht durch die OH-Gruppe bedingt ist, da die Banden von C_2H_5Br durch Temperaturerhöhung erniedrigt werden. Wenn

1) B. M. Bloch u. J. Errera, Journ. Phys. et Rad. 6. S. 154. 1935; M. R. Freymann, Ann. physique 20. S. 243. 1933; A. Naherniac, Compt. rend. 200. S. 1742. 1935; M. Ransohoff, Diss. Berlin 1896; O. Reinkober, Ztschr. f. Phys. 35. S. 179. 1926; J. W. Sappenfield, Phys. Rev. 33. S. 37. 1929.

2) W. Abney u. E. R. Festing, Phil. Trans. 172. S. 887. 1881.

3) J. W. Ellis, Journ. Opt. Soc. Am. 8. S. 1. 1924.

man auch aus diesen Versuchen nicht mit Sicherheit über die Natur der Alkoholbanden bei $0,75\ \mu$ entscheiden kann, so ist es immerhin

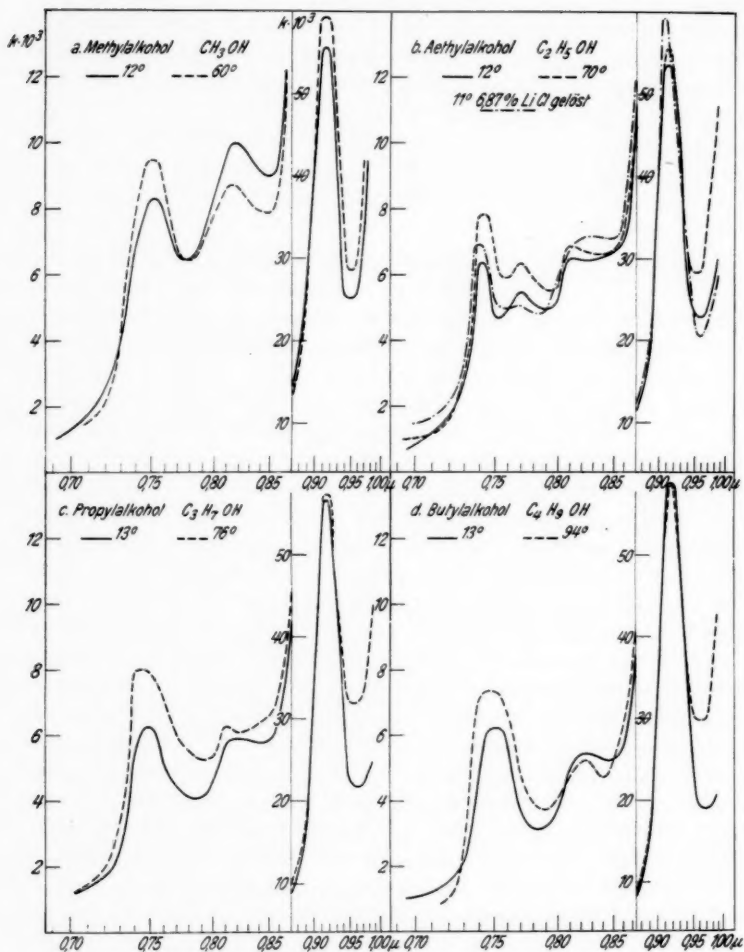


Fig. 7. Absorptionsspektren der Alkohole

bemerkenswert, daß die Absorptionskonstante der Alkohole von $0,74\text{--}0,85\ \mu$ im Mittel um $4 \cdot 10^{-3}$ Einheiten größer ist als im Fall der keine OH-Gruppen enthaltenden Substanzen.

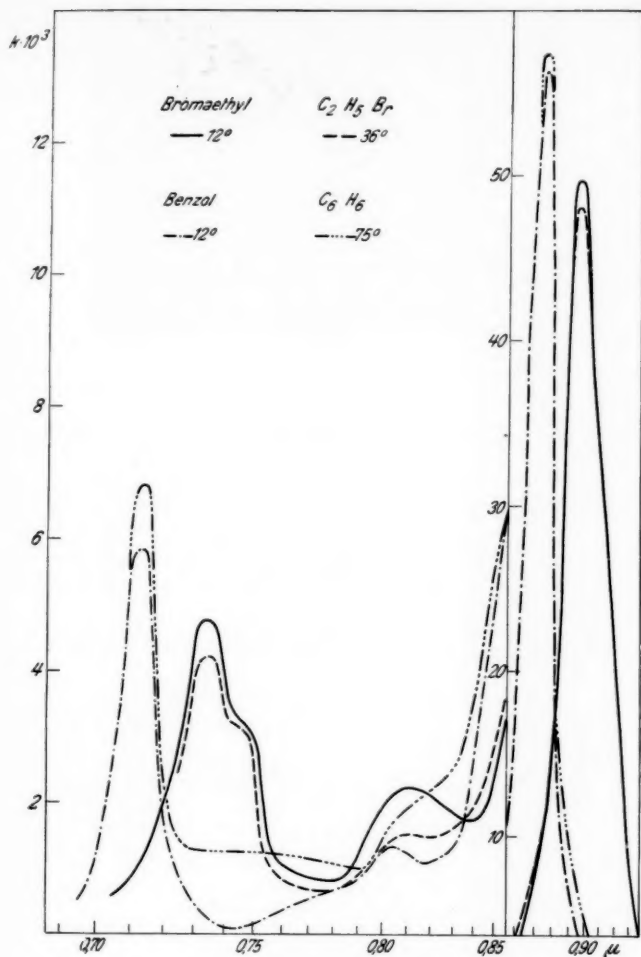


Fig. 8. Absorptionsspektren

VII. Zusammenstellung

des bisher bekannten Absorptionsspektrums des Wassers

Anschließend an diese Messungen wurde das Absorptionsspektrum des flüssigen Wassers von $0,18-10 \mu$ und $10 \mu-2,5 \text{ m}$ Wellenlänge aus 26 Arbeiten erstmalig zusammengestellt.

Fig. 9 zeigt in halblogarithmischem Maßstab die verschiedenen Absorptionskurven. Die Übereinstimmung ist im Gebiet von $0,7 \mu$ bis

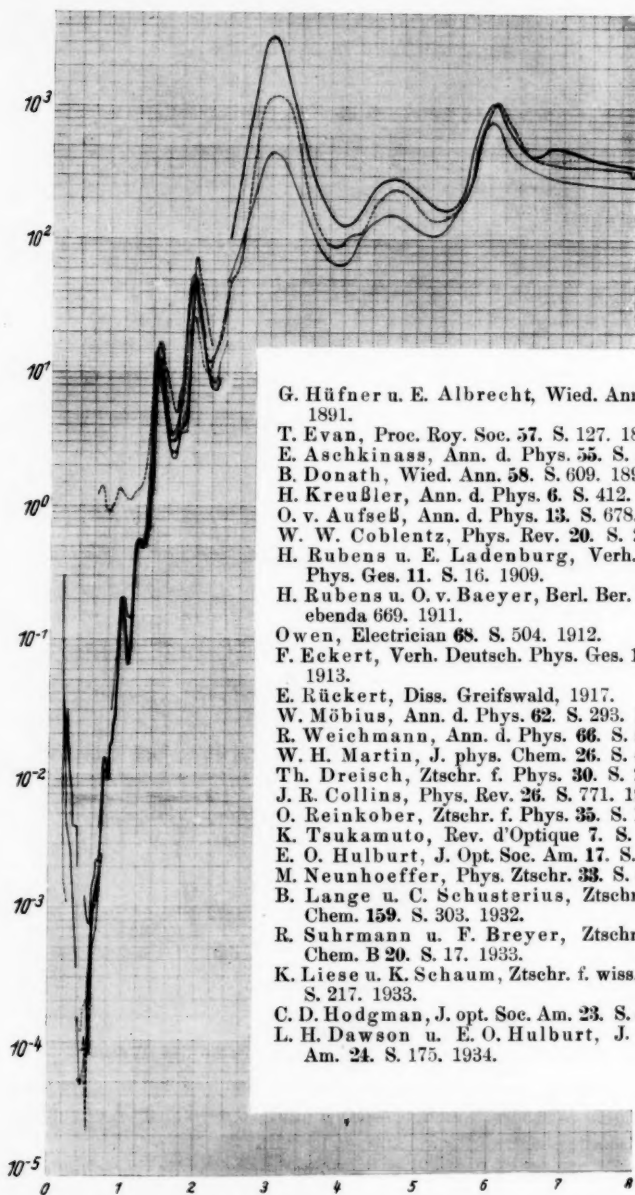


Fig. 9. Absorptionsspektrum des Wassers λ 0,2–8 μ .
 Ordinate: Absorptionskoeffizient logarithmisch

- G. Hüfner u. E. Albrecht, Wied. Ann. **42**. S. 1. 1891.
 T. Evan, Proc. Roy. Soc. **57**. S. 127. 1894.
 E. Aschkinass, Ann. d. Phys. **55**. S. 401. 1895.
 B. Donath, Wied. Ann. **58**. S. 609. 1896.
 H. Kreußler, Ann. d. Phys. **6**. S. 412. 1901.
 O. v. Aufseß, Ann. d. Phys. **13**. S. 678. 1904.
 W. W. Coblentz, Phys. Rev. **20**. S. 257. 1905.
 H. Rubens u. E. Ladenburg, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **11**. S. 16. 1909.
 H. Rubens u. O. v. Baeyer, Berl. Ber. 339. 1911, ebenda 669. 1911.
 Owen, Electrician **68**. S. 504. 1912.
 F. Eckert, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **15**. S. 307. 1913.
 E. Rückert, Diss. Greifswald, 1917.
 W. Möbius, Ann. d. Phys. **62**. S. 293. 1920.
 R. Weichmann, Ann. d. Phys. **66**. S. 501. 1921.
 W. H. Martin, J. phys. Chem. **26**. S. 471. 1922.
 Th. Dreisch, Ztschr. f. Phys. **30**. S. 200. 1924.
 J. R. Collins, Phys. Rev. **26**. S. 771. 1925.
 O. Reinkober, Ztschr. f. Phys. **35**. S. 179. 1926.
 K. Tsukamoto, Rev. d'Optique **7**. S. 89. 1928.
 E. O. Hulburt, J. Opt. Soc. Am. **17**. S. 15. 1928.
 M. Neunhoeffter, Phys. Ztschr. **33**. S. 439. 1932.
 B. Lange u. C. Schusterius, Ztschr. f. phys. Chem. **159**. S. 303. 1932.
 R. Suhrmann u. F. Breyer, Ztschr. f. phys. Chem. B **20**. S. 17. 1933.
 K. Liese u. K. Schaum, Ztschr. f. wiss. Phot. **31**. S. 217. 1933.
 C. D. Hodgman, J. opt. Soc. Am. **23**. S. 426. 1933.
 L. H. Dawson u. E. O. Hulburt, J. Opt. Soc. Am. **24**. S. 175. 1934.

2,5 μ am besten. Die Unterschiede im längerwelligen Gebiet rühren von ungenauer Messung der absorbierenden Schichten (wegen der

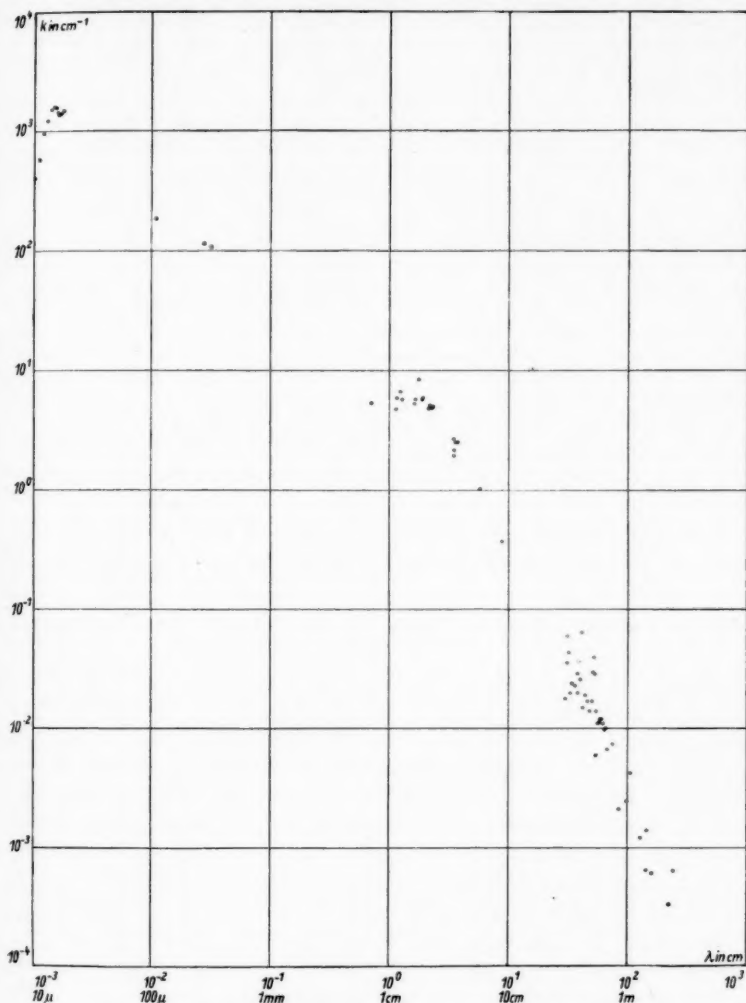


Fig. 10. Absorptionsspektrum des Wassers $\lambda = 10 \mu - 10^3 \text{ cm}$.
Ordinate und Abszisse logarithmisch

starken Absorption von der Größenordnung μ) und von Nichtberücksichtigung der Reflexionsverluste her. Das Intensitätsverhältnis der

3 μ - zur 6 μ -Bande ist recht verschieden angegeben worden. Casselmann¹⁾ hat neuerdings die 3 μ -Bande als die intensivere gefunden. Da er nur relative Werte angibt, konnte die Kurve nicht eingezeichnet werden. Im Sichtbaren und vor allem im Grün erklärt die äußerst geringe Absorption die Unstimmigkeiten. Auf alle Fälle dürfte der mit einer Schichtdicke von nur 48 cm erhaltene Wert von Lange (a. a. O.) $0,75 \cdot 10^{-3}$ um etwa eine Zehnerpotenz zu groß sein. Dawson und Hulburt haben die Absorption im Sichtbaren mit einer Wasserschicht von 272 cm gemessen und geben von $0,4 \mu$ — $0,54 \mu$ k kleiner $1,7 \cdot 10^{-4}$ an. Mc Lennan, Ruedy und Burton²⁾ konnten mit einer 21,5 m langen Schicht Wasser im Grünen photographisch noch keine Absorption feststellen. Die im Ultravioletten gefundenen Unterschiede erklären sich ohne weiteres

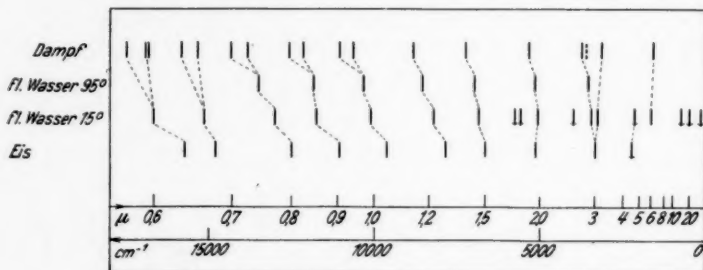


Fig. 11. Verschiebung der H_2O -Banden bei Änderung des Aggregatzustandes

durch die in diesem Gebiet stark zunehmende Streuung an suspendierten Unreinigkeiten des Wassers. In Fig. 10 sind die im längeren Ultrarot und im kurzen elektrischen Spektrum gemachten Beobachtungen in doppeltlogarithmischem Maßstab dargestellt. Wenn diese Angaben auch nicht kritiklos hinzunehmen sind, (besonders was die Stellen anormaler Absorption betrifft, die schon von kleinen Verunreinigungen herrühren können), so geht doch der starke Abfall der Absorption gegen lange Wellen ganz eindeutig hervor.

Der Einfluß des Aggregatzustandes auf die Lage der Wasserbanden ist in Fig. 11³⁾ ersichtlich. Alle Banden werden beim

1) A. L. Casselmann, Phys. Rev. 45. S. 221. 1934.

2) J. C. Mc Lennan, R. Ruedy u. A. C. Burton, Proc. Roy. Soc. A. 120. S. 296. 1928.

3) Eis: G. Bode, Ann. d. Phys. 30. S. 326. 1909; Mc Lennan usw., a. a. O.; E. K. Plyler, Journ. Opt. Soc. Am. 9. S. 545. 1924; J. R. Rao, Ind. Journ. Phys. 3. S. 131. 1928. — Wasser 15°: Nach Fig. 10 und H. Rubens

Übergang von Eis zu Wasser und Dampf mit Ausnahme der 6 μ -Bande¹⁾ gegen größere Frequenzen verschoben. Die mit 4 bezeichneten Banden entsprechen nach Magat (a. a. O.) keinen inneren Schwingungen des einzelnen Wassermoleküls, sondern zwischenmolekularen Frequenzen assoziierter Moleküle. Es ist deshalb nicht zu erwarten, daß diese Banden in den Spektren von heißem Wasser und Dampf auftreten. Die geringe Intensität dieser Banden 1,74 μ , 1,79 μ , 2,50 μ erklärt wohl, daß sie in Eis noch nicht gefunden worden sind. Am ungeklärtesten ist noch die 3 μ -Bande. Mecke (a. a. O.) findet im Dampf 2 Banden, dazwischen nimmt er eine weitere als 3. Grundfrequenz des Wassermoleküls [6,269 μ , (2,8 μ) 2,663 μ] an. Im Absorptionsspektrum des flüssigen Wassers konnte bis jetzt keine Struktur der Bande erkannt werden; erst in der Arbeit von Matossi und Fesser²⁾ zeigen sich im Reflexionsspektrum 2 Maxima bei 2,95 μ und 3,10 μ , die als Bjerrumsche Doppelbande gedeutet werden. Dem steht der Befund von Cabannes und Rousset³⁾ entgegen, die im Ramaneffekt diese beiden Frequenzen ungleich polarisiert fanden und daraus schlossen, daß es sich um 2 verschiedene Banden handelt. Bolla⁴⁾ und Rao (a. a. O.) fanden im Ramanspektrum von flüssigem Wasser eine dritte Teilfrequenz, die jedoch von Hulubey⁵⁾ und unter besonderer Beachtung der Satelliten der anregenden Quecksilberlinien von Magat nicht bestätigt wurden.

VIII. Zusammenfassung

1. Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Absorption von reinem Wasser an den Banden 0,77 μ und 0,845 μ ergibt mit Collins' Beobachtungen übereinstimmende Werte. Die Absorptionskonstante im Maximum ist der Dichte des Wassers proportional. Die spektrale Verschiebung des Absorptionsmaximums 0,77 zeigt in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 40° und 45° eine Dis-

u. E. Ladenburg, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 10. S. 227. 1908; M. Magat, Journ. Phys. et Rad. 5. S. 347. 1934. — Wasser 95°: J. R. Collins, a. a. O., E. H. L. Meyer u. J. Port, Phys. Ztschr. 31. S. 509. 1930; J. R. Rao, Proc. Roy. Soc. 130. S. 489. 1931; S. Rao, Proc. Roy. Soc. 151. S. 167. 1935. — Dampf: R. Mecke, Ztschr. Phys. 81. S. 313. 1933; W. Baumann u. R. Mecke Ztschr. Phys. 81. S. 445. 1933; K. Freudenberg u. R. Mecke, Ztschr. Phys. 81. S. 465. 1933.

1) F. Paschen, Wied. Ann. 53. S. 334. 1894.

2) F. Matossi u. H. Fesser, Ztschr. Phys. 96. S. 12. 1935.

3) J. Cabannes u. A. Rousset, Ann. de phys. 19. S. 271. 1933.

4) G. Bolla, Cim (N. S.) 10. S. 101. 1931.

5) H. Hulubey, Compt. rend. 194. S. 1474. 1932.

kontinuität; darunter und darüber ist sie der Temperatur annähernd proportional.

2. Der von Lange und Schusterius angegebene Unterschied zwischen der Absorptionskurve von destilliertem und doppeltdestilliertem Wasser kann in dem untersuchten Spektralbereich nicht festgestellt werden.

3. Die Temperaturabhängigkeit von 3 Absorptionsbanden der 4 ersten Alkohole wurde untersucht.

4. Die Absorptionskurve von flüssigem Wasser wird nach früheren Arbeiten von 0,18 μ —2,5 m Wellenlänge zusammengestellt.

Herrn Prof. Dr. W. Gerlach danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die Förderung durch sein andauerndes Interesse.

München, Physikalisches Institut der Universität, Febr. 1936.

(Eingegangen 29. Februar 1936)

**Über Erzeugung und Empfang tonfrequent modulierter
Ultraschallwellen mittels Piezoquarzplatten in Luft
und in metallischen Schalleitern¹⁾**

Von A. Kuntze

(Mit 12 Figuren)

Inhalt: I. Vorliegende Untersuchungen und Ziel der Arbeit. — II. Versuchsanordnung sowie Eich- und Kontrollmessungen. — III. Untersuchung der Ausbreitung reiner Ultraschallwellen in Luft bei veränderlichem Druck. — IV. Messungen an tonfrequent modulierte Ultraschall in Luft. — V. Ultraschallversuche mit metallischen Schalleitern. — VI. Zusammenfassung und Schluß.

I. Vorliegende Untersuchungen und Ziel der Arbeit

Zur Erzeugung und für den Empfang von Ultraschallwellen werden neuerdings fast ausschließlich der magnetostriktive bzw. der piezoelektrische Effekt verwendet²⁾. Magnetostriktive Ultraschallgeber gestatten die Abgabe relativ großer akustischer Leistungen auch bei Ultraschallfrequenzen. Sie werden deshalb in der Technik den piezoelektrischen Ultraschallsendern vorgezogen, die ihrerseits sich für rein physikalische Untersuchungen besonders empfehlen wegen der Klarheit und Übersichtlichkeit der elektrischen und mechanischen Bedingungen. Von den Kristallen, welche den piezoelektrischen Effekt zeigen, wird der Quarz wegen seiner vorzüglichen mechanischen Eigenschaften für Ultraschallversuche bevorzugt.

Derartige Piezoquarze, bei denen sowohl der piezoelektrische Effekt in Richtung einer elektrischen als auch in Richtung einer mechanischen Achse ausgenutzt werden kann³⁾, wurden erstmalig von Langevin⁴⁾ als Sender reiner, d. h. unmodulierter, hochfrequenter akustischer Schwingungen praktisch verwendet. Bald darauf zeigten Hehlgans⁵⁾ und Abello⁶⁾, daß Piezoquarzplatten auch mit Vorteil

1) Dissertation der Philosophischen Fakultät der Universität Berlin.

2) E. Großmann in Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphys. Bd. 17, Teil 1, S. 474.

3) E. Großmann, a. a. O.

4) P. Langevin, Publ. spec. Nr. 3. Secret. General Bur. Hydr. Int., Monaco 1924.

5) F. Hehlgans, Ann. d. Phys. **86**. S. 587. 1928.

6) P. Abello, Phys. Rev. **31**. S. 1083—1091. 1928.

für den Empfang reiner Ultraschallfrequenzen benutzt werden können. Die genannten Arbeiten behandeln Versuche in Luft bzw. Seewasser. Über die Ausbreitung unmodulierter Ultraschallwellen in metallischen Schalleitern ist außerdem noch eine Mitteilung von Sokoloff¹⁾ ohne Angabe von quantitativen Messungen erfolgt.

Der Übergang von diesen Untersuchungen mit reinen Ultraschallwellen zu tonfrequent modulierten, hochfrequenten akustischen Schwingungen, die nicht nur physikalisch, sondern auch technisch von Interesse sind, ist noch nicht vollzogen worden. Vielmehr liegt bisher nur eine kurze Mitteilung von Marro²⁾ vor, in der unter Verzicht auf die Angabe von experimentellen Einzelheiten lediglich über die Reichweite modulierter Ultraschallwellen in Seewasser berichtet wird. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, diese Lücke auszufüllen.

Im folgenden werden deshalb zunächst die Ergebnisse einiger ergänzender Versuche über die Ausbreitung reiner Ultraschallwellen in Luft mitgeteilt, und im Anschluß daran wird über eine eingehende Untersuchung der piezoelektrischen Erzeugung und des Empfanges tonfrequent modulierter Ultraschallwellen in Luft und einigen metallischen Schalleitern berichtet. Dabei wird auch Gelegenheit genommen, die besondere Art der mechanischen Schwingungen an Piezoquarzplatten³⁾ zu klären.

II. Versuchsanordnung sowie Eich- und Kontrollmessungen

a) Die elektrische Anordnung

Fig. 1 zeigt schematisch die Einrichtung zur Erzeugung und zum Empfang tonfrequent modulierter Ultraschallwellen. Zur piezoelektrischen Anregung der mechanischen Eigenschwingungen des Sendequarzes (1) (in der eingezeichneten Pfeilrichtung) diente der Resonanzkreis des Röhrensenders (2). Der aperiodische Detektorkreis (4) war mittels des Lufttransformators (3) mit dem Resonanzkreis des Röhrensenders (2) gekoppelt und gestattete die Einstellung und Kontrolle der Sendeintensität. Die tonfrequente Modulationsspannung erzeugte der Röhrentongenerator (5). Die erzeugte Spannung (im Bereiche von 50—5000 Hz) wurde über einen Spannungsregelwiderstand (6) und einen zweistufigen transformatorgekoppelten Verstärker (7) dem Gitter des Modulationsrohres des Senders (2) zugeführt. Zur Messung der tonfrequenten Spannung war ein

1) P. Sokoloff, ENT 6. S. 454 ff. 1929.

2) M. Marro, The Electrician 111. S. 609. 1933.

3) Verwendet werden sog. 90°-Quarze, die in Richtung einer mechanischen Achse schwingen.

Anodengleichrichter (8) induktiv mit dem Ausgang des Verstärkers (7) gekoppelt. Der rechte Teil der Fig. 1 zeigt die Empfangseinrichtung, die aus dem Empfangsquarz (9) im Eingang des vierstufigen Widerstandsverstärkers (10) und aus einem Röhrenvoltmeter (11) bestand. Außer diesem Röhrenvoltmeter konnten zur Messung im Ausgang des Verstärkers (10) wahlweise ein Telefon oder ein vollnetzbetriebener Elektronenstrahl-Oszillograph¹⁾ verwendet werden. Die gesamte Empfangseinrichtung sowie ihre Zuleitungen waren von geerdeten Aluminiumgehäusen bzw. geerdeten Metallschläuchen umgeben, die nur die Stirnfläche des Empfangsquarzes (9) freiließen.

Die Schaltung des verwendeten Röhrensenders [vgl. auch (2) in Fig. 1] ist in Fig. 2 besonders gezeichnet. Es ist eine normale Rückkopplungsschaltung; der Primärkreis (I) und der Resonanzkreis (II) enthielten stetig veränderliche Kondensatoren, die eine sehr genaue Frequenzeinstellung des Senders erlaubten. Der

Sendequarz (III) war der Kapazität des Resonanzkreises (II) parallel geschaltet. Ein mit dem Sendequarz in Reihe geschalteter Drehkondensator gestattete eine Teilung der den Quarz erregenden Wechselspannung zum Schutz des Quarzes vor Übererregung. Die Anodenspannung des Senderohres (VI) wurde vom Modu-

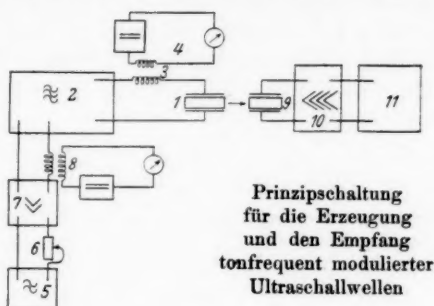


Fig. 1

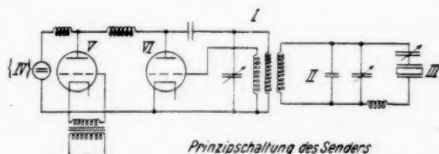


Fig. 2

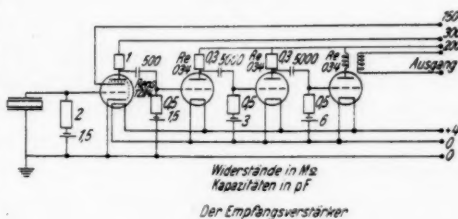


Fig. 3

1) F. Hehlhans, Hochfrequ. u. E. A. 44. S. 135. 1934. Fig. 4 u. 5.

lationsrohr (*V*) mittels Anodenspannungsmodulation tonfrequent moduliert.

Die folgende Fig. 3 zeigt die Schaltung und die Dimensionierung des Verstärkers auf der Empfangsseite der Versuchsanordnung [vgl. auch (9) und (10) in Fig. 1]. Für die hier beabsichtigten quantitativen Messungen war die Verwendung eines Widerstandsverstärkers notwendig. Bei rein qualitativen Versuchen kann statt dessen ein empfindlicherer, auf Resonanz abgestimmter Verstärker verwendet werden, wie bereits von anderer Seite vorgeschlagen worden ist¹⁾.

b) Die Piezoquarze

Die beiden aus demselben Kristall geschnittenen Stäbe besaßen in der Richtung der mechanischen Achse die Ausdehnung $l_m = 79$ mm, in der Richtung der optischen Achse $l_o = 20$ mm und in der Richtung der elektrischen Achse $l_e = 5$ mm. Bei den folgenden Versuchen wurde die Grundfrequenz dieser Stäbe in Richtung der mechanischen Achse m verwendet. Aus dem Elastizitätsmodul E_m des Quarzes in Richtung dieser Achse und seiner spezifischen Dichte ρ ergibt sich die Eigenfrequenz rechnerisch zu

$$f = \frac{1}{2 l_m} \sqrt{\frac{E_m}{\rho}} = 33\,450 \text{ Hz.}$$

Die Eigenfrequenzen f der beiden verwendeten Piezoquarze wurden durch Abschleifen der Stirnfläche des einen Stabes genau aufeinander abgestimmt.

Die Flächen senkrecht zur elektrischen Achse e der Kristallplatten wurden mit dünnen Elektroden aus Kupferfolie beklebt. Während der Versuche wurden die Piezoquarze locker an den Schwingungsknoten zwischen metallischen Schneiden von 1 mm Breite und 20 mm Länge gelagert, die gleichzeitig zur Stromzuführung dienten.

c) Vorversuche zur Schaffung eines schalltoten Raumes

Da ein Teil der Versuche in Luft bei veränderlichem Druck ausgeführt werden sollte, mußte ein Raum gebaut werden, dessen Dimensionen und innere Wandbekleidung so zu wählen waren, daß die Schallreflexionen an den Wänden vernachlässigbar klein wurden. Dazu wurden folgende Messungen ausgeführt²⁾. Bei unverändertem Abstand (40 cm) des Schallempfängers E vom Sender S (Fig. 4) wurde die Empfangsintensität mit dem Röhrengleichrichter [(11) in

1) P. T. Abello, a. a. O.

2) E. Großmann, a. a. O.

Fig. 1] am Ausgang des Empfangsverstärkers gemessen¹⁾. Verändert wurde der Abstand a der reflektierenden Wand (D in Fig. 4) von der Geraden, die die Mittelpunkte der Stirnflächen der Quarze SE verbindet. In Fig. 4 ist die dabei gemessene Abhängigkeit der Empfangsintensität (Ordinate) von dem soeben definierten Abstand a (in Zentimeter) aufgetragen, und zwar für eine reflektierende Wand D_1 aus Aluminium (gestrichelte Kurve) und für eine Wand D_2 , welche mit einer 10 mm starken Filzschicht belegt war. Beide Wände

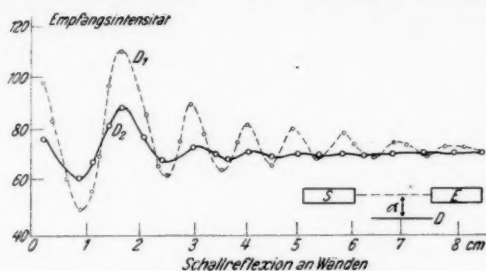


Fig. 4

haben bei kleinem Abstand a von der Verbindungslinie der Quarzstirnflächen einen großen Einfluß auf die Empfangsintensität, wie die Welligkeit der Kurven von Fig. 4 zeigt. Dieser Einfluß verschwindet für die Wand D_2 , wenn die Entfernung a größer oder gleich 8 cm ist. Als schalltoter Raum wurde deshalb gewählt: ein Rohr von 15 cm Radius und 100 cm Länge mit einer 10 mm dicken Filzschicht als innere Wandbekleidung. In diesem Rohr konnte der Luftdruck im Bereich von 380—1520 mm Hg geändert und mittels Manometer gemessen werden.

d) Kontrolle störender Interferenzerscheinungen

Außer durch Wandreflexionen können störende Interferenzen durch elektrische Beeinflussung der Empfangsschaltung und gleichzeitige akustische Erregung des Empfangsquarzes entstehen²⁾. Diese Störungsquelle konnte durch Abschirmung und Erdung der Empfangsseite beseitigt werden. Als wesentlich störender erwies sich die

1) Bei dem piezoelektrischen Effekt ist die am Empfänger ausgelöste Wechselspannung V proportional dem auffallenden Wechseldruck p . Ein Maß für die Schallintensität $J = \frac{p^2}{2c\rho}$ ist das Quadrat der Anzeige des Anodengleichrichters.

2) F. Hehlgaus, a. a. O., S. 606.

Ausbildung stehender Wellen im Raume zwischen den Stirnflächen des Sende- und des Empfangsquarzes. Vollständig beseitigen läßt sich diese Störung wegen der endlichen Dimensionen der Quarze nicht. Vorversuche zeigten jedoch, daß bei den hier vorliegenden Versuchsbedingungen und Quarzabständen von 130 mm und mehr diese Störung vernachlässigbar klein wird.

e) Messung der akustischen Wellenlänge
und der Richtcharakteristik

Als weitere Eichmessung erfolgte die Bestimmung der akustischen Wellenlänge λ in Luft von Atmosphärendruck. Hierzu wurde



Richtcharakteristik

Fig. 5

in bekannter Weise¹⁾ bei geringem, stetig veränderlichem Abstand der Quarze und in dadurch verstärkt auftretenden stehenden Wellen im Raume zwischen den Quarzen gleichzeitig die Sendeintensität mittels des Detektorkreises [(4) in Fig. 1] und die Empfangsintensität²⁾ gemessen. In Abständen $\lambda/2n$, $n = 1, 2, 3 \dots$ folgen hierbei Maxima und Minima der Sende- bzw. Empfangsintensität aufeinander, und zwar fällt ein Minimum der gemessenen Sendeintensität zusammen mit einem Maximum der Empfangsintensität. (Infolge der Kopplung der mechanischen Schwingungen der beiden Quarze durch die kurze, dazwischen liegende Luftsäule.) Aus diesen Messungen ergab sich mit großer Genauigkeit die akustische Wellenlänge λ zu 9,95 mm.

Als letzte Kontrollmessung wurde eine akustische, horizontale

Richtcharakteristik des Piezoquarzes aufgenommen. Die ausgezogene Kurve von Fig. 5 zeigt eine derartige Richtcharakteristik, die in guter Übereinstimmung steht mit der in Fig. 5 gestrichelt gezeichneten theoretischen Kurve, für welche zur Vereinfachung der Rechnung der

1) M. Pierce, Proc. Amer. Ac. Arts a. Sciences 60. S. 271. 1922.

2) F. Hehlhans, a. a. O., S. 612.

Quarzsender als Kolbenmembran betrachtet wird¹⁾. Die Richtcharakteristik von Fig. 5 zeigt, daß bei den Versuchen die horizontale Schallausbreitung im wesentlichen innerhalb eines Öffnungswinkels von 30° beiderseits zur Normalen der Stirnfläche des Quarzes erfolgt.

III. Untersuchung der Ausbreitung reiner Ultraschallwellen in Luft bei veränderlichem Druck

Bevor an die Messungen mit moduliertem Ultraschall in Luft herangegangen werden konnte, mußten die Ausbreitungsverhältnisse der reinen Ultraschallwelle in Luft von veränderlichem Druck sowie die Art des Schallüberganges von Quarz in Luft und umgekehrt klargestellt werden. Der folgende Abschnitt berichtet deshalb über Messungen der Abhängigkeit der Empfangsintensität vom Schallwiderstandsverhältnis und des Absorptionskoeffizienten der verwendeten Ultraschallfrequenz in Luft von veränderlichem Druck.

a) Messung der Abhängigkeit der Empfangsintensität vom Schallwiderstandsverhältnis

Das Schallwiderstandsverhältnis q zweier Medien, z. B. Quarz und Luft mit den Schallgeschwindigkeiten c_1 und c_2 und den spezifischen Dichten ρ_1 und ρ_2 ist gegeben durch den Ausdruck $q = \frac{c_1 \rho_1}{c_2 \rho_2}$. Von der Intensität J_E einer senkrecht zur Trennungsfläche der beiden Medien einfallenden Schallwelle tritt ein Betrag J_D in das zweite Medium ein, der gegeben ist durch den Ausdruck $J_D = \frac{J_E \cdot 4 q^2}{(q + 1)^2}$. Geht nun aus dem zweiten Medium (hier Luft) die Energie in ein weiteres dem ersten gleichartiges Medium (hier der Empfangsquarz) über, so ergibt sich für die dort eintretende Energie der Ausdruck $J_D = \frac{J_E (4 q)^2}{(q + 1)^4}$. Diese Formel gilt bei vernachlässigbarer Absorption im Zwischenmedium; ihre Gültigkeit läßt sich durch Messung der Sendeintensität J_E und der Empfangsintensität J_D und durch Vergleich des so erhaltenen Quotienten J_D/J_E mit dem zugehörigen berechneten Werte von $\left[\frac{4 q}{(q + 1)^2} \right]^2$ nachprüfen.

Bei den dahinzielenden Versuchen wurde der Luftdruck stufenweise im Bereich von 380—1520 mm Hg geändert. Aus den bei Normaldruck gemessenen akustischen Wellenlängen in Luft bzw. Quarz folgte für das Verhältnis der Schallgeschwindigkeit c_1 im

1) H. Stenzel, ENT 4. S. 247. 1927.

2) Lord Rayleigh, Theory of Sound.

Quarz zur Schallgeschwindigkeit c_2 in Luft der Wert $\frac{c_1}{c_2} = 15,8$. Im betrachteten Luftdruckbereich schwankt der Wert von q im Bereich von $1,6 \cdot 10^4$ bis $6,4 \cdot 10^4$. Deshalb kann in guter Annäherung statt der oben angegebenen Formel geschrieben werden: $J_D = J_E \left(\frac{4}{q}\right)^2$. Die dabei gemachte Vernachlässigung macht sich erst in der vierten Dezimale bemerkbar.

In der Tab. 1 sind für verschiedene Drücke die nach der Annäherungsformel berechneten Werte $\left(\frac{4}{q}\right)^2$ eingetragen; im Interesse der Übersichtlichkeit wurde der für Normaldruck erhaltene Wert gleich der Einheit gesetzt und alle übrigen Werte hierauf bezogen. In der Tab. 1 sind weiterhin die entsprechenden gemessenen Werte J_D/J_E eingetragen, wobei gleichfalls auf den Wert bei Normaldruck als Einheit reduziert wurde. Jeder derartige Meßwert wurde als Mittelwert aus 24 Einzelmessungen gewonnen. Bei jeder Meßreihe wurden der Abstand der Quarze und die Sendeintensität konstant gehalten, gemessen wurde die relative Empfangsintensität bei den angegebenen Luftdrücken.

Tabelle 1

Luftdruck in mm Hg	$\left(\frac{4}{q}\right)^2$	$\frac{J_D}{J_E}$	Luftdruck in mm Hg	$\left(\frac{4}{q}\right)^2$	$\frac{J_D}{J_E}$
380	0,25	0,25	1040	1,87	1,87
460	0,37	0,37	1140	2,24	2,23
510	0,44	0,45	1230	2,57	2,55
560	0,55	0,56	1300	2,94	2,91
610	0,64	0,65	1370	3,27	3,23
660	0,715	0,71	1450	3,63	3,56
760	1	1	1520	4	3,92
950	1,56	1,56			

Die gemessenen Werte zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit den entsprechenden berechneten Werten. Das bedeutet, daß die angegebene Formel von Rayleigh für den verwendeten Luftdruckbereich gültig ist.

b) Messung des Absorptionskoeffizienten
der Ultraschallfrequenz 33 450 Hz

Die Messungen des letzten Abschnittes zeigten, daß in dem betrachteten Druckbereich und bei der Meßfrequenz von 33 450 Hz die Schallabsorption nicht meßbar vom Luftdruck (Luftdichte) abhängt. Die Bestimmung des Koeffizienten A der Schallabsorption, bei welcher in einem Abstandsintervall von 60 cm des Senders vom

Tabelle 2

Entfernung in cm	Empfangs- intensität J	Absorptionskoeffizient $A \cdot 10^4$
10	213	9,42
15	141	9,44
20	105	9,52
25	84	9,58
30	70	9,54
35	60	9,70
40	52	9,64
45	45,7	9,72
50	41	9,78
55	37	9,84
60	34	9,88
65	31	9,92
70	29	

Mittelwert: 9,7

Empfangsquarz die Empfangsintensität J gemessen wurde (vgl. Tab. 2 erste und zweite Spalte), konnte deshalb bei Normaldruck mit Gültigkeit für den ganzen betrachteten Druckbereich durchgeführt werden. Zur Auswertung der Messungen wurde auf Grund der Richtcharakteristik (vgl. Fig. 5) die Voraussetzung gemacht, daß die Schallausbreitung in Form von Zylinderwellen erfolgt, dann ergibt sich für den Absorptionskoeffizienten A der Ausdruck¹⁾

$$(1) \quad A = \frac{\lambda^2}{r_2 - r_1} (\ln J_1 r_1 - \ln J_2 r_2).$$

Hierbei bedeuten J_1 und J_2 die bei den Quarzabständen r_1 und r_2 gemessenen Empfangsintensitäten und λ die akustische Wellenlänge in Luft. In der letzten Spalte von Tab. 2 sind für Abstandsintervalle ($r_1 - r_2$) von je 5 cm die so ermittelten Werte des Absorptionskoeffizienten A sowie der Mittelwert $A = 0,97 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \pm 5\%$ aus allen Einzelmessungen eingetragen. Dieser Mittelwert schließt sich gut an die bekannten Werte an²⁾. Diese sind:

$$A = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ bei } 10^5 \text{ Hz,}$$

$$A = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ bei } 6,4 \cdot 10^4 \text{ Hz.}$$

Die letzte Spalte von Tab. 2 zeigt einen leichten, monotonen Anstieg des Wertes des Absorptionskoeffizienten A . Daraus folgt, daß die gemachte Voraussetzung über die Ausbreitung in Form von Zylinderwellen nicht streng gilt. Die genaue Durchrechnung ergibt, daß die

1) E. Großmann, a. a. O.

2) E. Großmann, Ann. d. Phys. [5] 13. S. 681. 1932; P. Abello, Phys. Rev. 31. S. 1083. 1928.

Schallintensität mit dem Ausdruck $1/r^{1.07}$ und nicht mit dem für Zylinderwellen gültigen Faktor $1/r^{1.00}$ abnimmt.

IV. Messungen an tonfrequent moduliertem Ultraschall in Luft

Bei den folgenden Messungen an tonfrequent moduliertem Ultraschall in Luft wurden die Resonanzkurven und die entsprechenden Kurven des Modulationskoeffizienten in Abhängigkeit vom Frequenzverhältnis ω_M/ω_T für den Empfangsquarz aufgenommen (ω_M = Modfre., ω_T = Trägerfr.), und das logarithmische Dekrement δ bestimmt. Genauere Untersuchungen an den Resonanzkurven des Empfangsquarzes brachten dann eine Klärung des Schwingungscharakters der Quarzschwingungen.

a) Resonanzkurven modulierten Ultraschalles bei Änderung des Druckes

Um einen Einblick in die Verhältnisse zu gewinnen, die beim Empfang tonfrequent modulierter Ultraschallwellen vorliegen, wurde eine große Anzahl von Resonanzkurven bei verschiedenen Modulationsfrequenzen im Bereich von 50—3300 Hz und bei verschiedenen Luftdrücken aufgenommen. Jede Meßreihe erfolgte derart, daß nicht nur die räumliche Lage des Empfangs- zum Sendequarz, sondern auch die gesamte elektrische Empfangsanordnung ungeändert blieb. Bei festgestellter Modulationsfrequenz, Modulationsspannung und konstantem Luftdruck am Versuchsrohr wurde die Frequenz der dem Sendequarz aufgeprägten elektrischen Schwingung stetig geändert und dabei die Empfangsintensität gemessen.

Die ausgezogenen Kurven von Fig. 6 zeigen eine derartige Aufnahme bei der Modulationsfrequenz $\omega_M = 700$ Hz und Normaldruck. Als Ordinate ist die mit dem Röhrenvoltmeter gemessene Empfangsintensität aufgetragen. Abszisse ist die senderseitig gemessene Frequenz des Röhrendenders; von der Abszisse sind immer nur die hier interessierenden Teile gezeichnet (unterbrochene Abszissenachse).

Wie Fig. 6 zeigt, gibt der Empfangsquarz jeweils drei Resonanzkurven und zwar für die seiner Eigenfrequenz entsprechende Resonanzfrequenz $\omega_R = \omega_T$ und zu beiden Seiten hiervon für die Resonanzfrequenzen $\omega_R = \omega_T + \omega_M$ und $\omega_R = \omega_T - \omega_M$, wobei ω_T die senderseitig gemessene elektrische Trägerfrequenz bezeichnet. Der Empfangsquarz spricht also nicht nur dann an, wenn die dem Sendequarz vom Röhrendender aufgeprägte Schwingung ω_T der Eigenfrequenz des Empfangsquarzes entspricht, sondern auch dann, wenn die Summe oder Differenz aus der Frequenz des Röhrendenders und

der Modulationsfrequenz gleich der Eigenschwingung des Empfängers ist. Als Haupt-, Summations- und Differenzresonanzstelle werden im weiteren Verlaufe die Gebiete um ω_T bzw. $\omega_T + \omega_M$ und $\omega_T - \omega_M$ bezeichnet.

Fig. 6 zeigt an der Summations- und Differenzresonanzstelle stetige Resonanzkurven, während an der Hauptresonanzstelle die Resonanzkurve abreißt. Die Ursache für dieses Abreißen wird weiter unten (IV, d) durch besondere Untersuchungen aufgeklärt. An dieser Stelle bleibt nur noch übrig, darauf hinzuweisen, daß das Auftreten der drei Resonanzkurven die Möglichkeit gibt, einzelne Töne oder Signale einer einzelnen Tonfrequenz nicht nur in der Weise zu übertragen, daß man sie der der Eigenfrequenz des Quarzempfängers entsprechenden Hauptresonanzfrequenz überlagert, sondern daß man statt dessen auch die der Summations- bzw. Differenzresonanzstelle entsprechenden Frequenzen als Trägerfrequenz verwenden kann.

Die folgende Fig. 7 zeigt zwei Resonanzkurven, die an der Summationsresonanzstelle bei Luftdrücken von 760 bzw. 1070 mm Hg aufgenommen wurden (Modulationsfrequenz $\omega_M = 1300$ Hz). Bei Steigerung des Luftdruckes von 760 auf 1070 mm Hg, ändert sich wie Fig. 7 zeigt, die maximale Empfangsintensität sehr genau im Verhältnis 1:2. Das steht in guter Übereinstimmung mit den Meßergebnissen bei unmoduliertem Ultraschall.

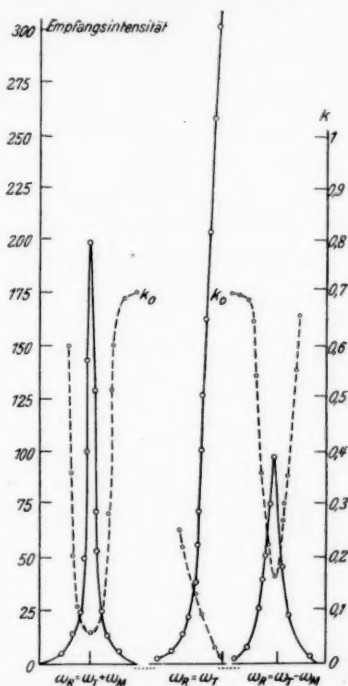


Fig. 6

b) Definition, Berechnung und Messung des Modulationskoeffizienten

Für die folgenden Untersuchungen ist der Modulationskoeffizient k von entscheidender Bedeutung. Für eine modulierte Schwingung wird k definiert durch das Verhältnis $k = \frac{B}{A}$, wobei A die Amplitude

der Trägerfrequenz und B die Amplitude der modulierenden Frequenz bedeuten.

Wird ein Piezoquarz akustisch durch seine mit der Tonfrequenz ω_M modulierte Eigenschwingung ω_T sinusförmig angeregt, so hat die piezoelektrisch am Quarz erzeugte elektrische Spannung V die allgemeine Form:

$$V = A \cdot (1 + k_0 \sin \omega_M t) \sin \omega_T t,$$

$$V = A \sin \omega_T t + C \cos (\omega_T - \omega_M) t - C \cos (\omega_T + \omega_M) t.$$

Für den Strom J am Empfangsquarz erhält man entsprechend:

$$(2) \quad J = a \sin \omega_T t + b \cos [(\omega_T - \omega_M) t + \varphi] - c \cos [(\omega_T + \omega_M) t + \psi]$$

nach Dye¹⁾ kann nun der Piezoquarz elektrisch durch eine Reihenschaltung aus einer Selbstinduktion L , einer Kapazität C und einem Ohmschen Widerstand R ersetzt werden. Damit lassen sich für die Stromamplituden a , b und c die Beziehungen ableiten

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} a = \frac{A}{L \omega_T} \frac{\delta}{\pi}, \quad b = \frac{C}{L \omega_T \sqrt{4 \left(\frac{\omega_M}{\omega_T - \omega_M} \right)^2 + \frac{\delta^2}{\pi^2}}}, \\ c = \frac{C}{L \omega_T \sqrt{4 \left(\frac{\omega_M}{\omega_T + \omega_M} \right)^2 + \frac{\delta^2}{\pi^2}}}. \end{array} \right.$$

Ist, wie bei den meisten der folgenden Versuche die Modulationsfrequenz ω_M klein gegenüber der Trägerfrequenz ω_T , so wird in erster Näherung:

$$b = c = \frac{C}{L \omega_T \sqrt{4 \left(\frac{\omega_M}{\omega_T} \right)^2 + \left(\frac{\delta}{\pi} \right)^2}} = \frac{A k_0}{2 L \omega_T \sqrt{4 \left(\frac{\omega_M}{\omega_T} \right)^2 + \left(\frac{\delta}{\pi} \right)^2}}$$

und gleichzeitig $\varphi = \psi$. Für diesen Näherungsfall ergibt sich nach kurzer Rechnung für den Strom J im Empfangsquarz die einfachere Beziehung:

$$i = a [1 + k \sin (\omega_M t + \varphi)] \sin \omega_T t,$$

dabei ist der Modulationskoeffizient k gegeben durch

$$(4) \quad k = \frac{k_0 \frac{\delta}{\pi}}{\sqrt{4 \left(\frac{\omega_M}{\omega_T} \right)^2 + \left(\frac{\delta}{\pi} \right)^2}}.$$

Der Modulationskoeffizient k der am Empfangsquarz aufgenommenen modulierten Ultraschallfrequenz wird mit dem Elek-

1) Dye, Proc. Phys. Soc. [5] XXXVIII. S. 391—453.

tronenstrahl-Oszillographen am Ausgang des Empfangsverstärkers gemessen. Dabei wird mittels Zeitablenkung die Oszillographenkurve so auseinandergezogen, daß sich ein stehendes Bild ergibt, an dem unmittelbar die Bestimmungsstücke A und B für k abgemessen werden können. (In analoger Weise wird senderseitig der Modulationskoeffizient der dem Sendequarz aufgeprägten modulierten Schwingung gemessen).

Die bereits oben angezogene Fig. 6 zeigt außer den Resonanzkurven die gleichzeitig aufgenommenen Kurven des Modulationskoeffizienten k der Empfängerschwingungen. Der Modulationskoeffizient k zeigt an allen drei Resonanzstellen die erwartete Abhängigkeit von der Dämpfung; an den Resonanzstellen fällt er auf ein Minimum, das für die Hauptresonanzstelle $\omega_R = \omega_T$ den kleinsten Wert erreicht. Beiderseits der Resonanzlage steigt sein Wert an und erreicht bei größerer Entfernung von der Resonanzanlage seinen Maximalwert k_0 , der gleich ist dem senderseitig gemessenen Modulationskoeffizienten k_0 .

Ebenso wie in Fig. 6 sind auch in Fig. 7 die gleichzeitig mit den Resonanzkurven aufgenommenen Kurven des Modulationskoeffizienten k eingetragen. Entsprechend den Resonanzkurven überdecken sie bei höherem Druck einen größeren Frequenzbereich, der maximale Wert k_0 von k ist aber bei beiden Kurven der gleiche. An der Resonanzstelle fallen beide Kurven zusammen, das bedeutet in Übereinstimmung mit den Messungen an unmoduliertem Schall (Abschnitt III), daß die Dämpfungen an den drei Resonanzstellen unabhängig vom Druck sind. Die Dämpfung des Empfangsquarzes wird aus den gemessenen Werten von k , k_0 , ω_M und ω_T nach der für k abgeleiteten Formel (4) berechnet.

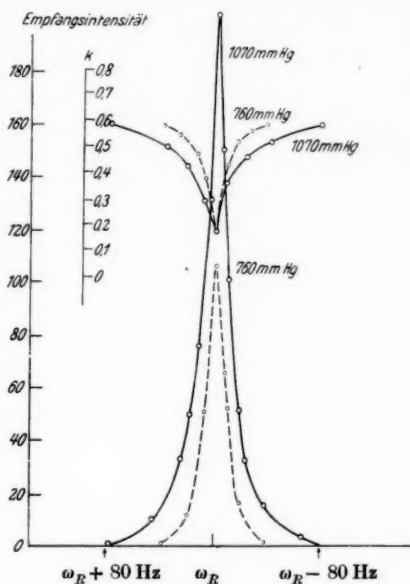


Fig. 7

e) Abhängigkeit des Modulationskoeffizienten k
und des logarithmischen Dekrements δ
vom Frequenzverhältnis ω_M/ω_T

Bei einer Reihe von Modulationsfrequenzen im Bereiche von 50—3300 Hz, d. h. einem Frequenzverhältnis ω_M/ω_T im Intervall von 0,0016—0,1 wurden die Kurven des Modulationskoeffizienten k

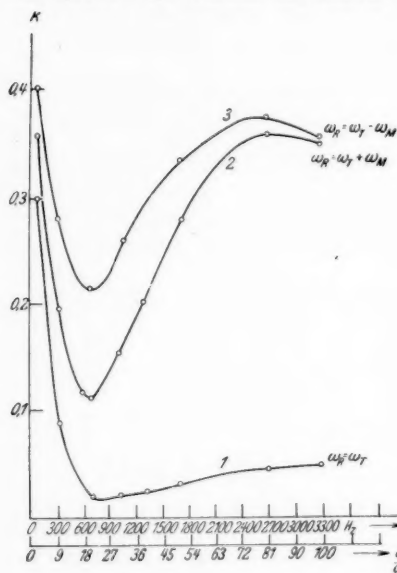


Fig. 8

gemessenen Modulationsfrequenz, fallen dann wegen der geringen Dämpfung in Luft steil ab und erreichen bei den hier vorliegenden Versuchsbedingungen ein Minimum für eine Modulationsfrequenz von 750 Hz. Der dann folgende neue Anstieg, dem eine Vergrößerung der Dämpfung entspricht, ist aus der oben abgeleiteten Beziehung für k nicht ohne weiteres erklärbar, darauf wird weiter unten eingegangen (Absatz IVd). Hier sei nur darauf hingewiesen, daß sich aus den Kurven von Fig. 8 folgende Folgerungen ergeben.

Für die Übertragung größerer Frequenzbereiche mittels tonfrequent modulierten Ultraschalles wird die Hauptresonanzstelle $\omega_R = \omega_T$ verwendet, die Kurve 1 von Fig. 8 zeigt, daß hierbei der Frequenzgang für höhere Frequenzen sich nur unwesentlich ändert, und daß die tieferen Frequenzen (hier unterhalb 750 Hz) stark angehoben werden, was meist erwünscht ist. Zum anderen zeigen die

aufgenommen (vgl. dazu Fig. 6). Die für die drei Resonanzkurven auf diese Weise ermittelten Modulationskoeffizienten k sind in den drei Kurven von Fig. 8 in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz ω_M aufgetragen. Die Meßpunkte der Kurven 2 und 3 für die Summations- bzw. Differenzresonanzstellen wurden dabei auf gleiche Empfangsintensität gemäß den oben abgeleiteten Formeln (3) reduziert.

Entsprechend der oben für k abgeleiteten Gl. (3) erreichen alle drei Kurven von Fig. 8 ihren größten Wert bei der kleinsten

Kurven 2 und 3, daß es bei Übertragung einzelner Signale günstiger ist, die Signalfrequenz bei etwa 2000 Hz zu wählen, da sich hierbei große Modulationskoeffizienten bei bester Hörbarkeit des Signaltones ergeben.

Aus den Messungen zu Fig. 8 konnte nach der Formel (4) für den Modulationskoeffizienten k und die auftretenden Werte des

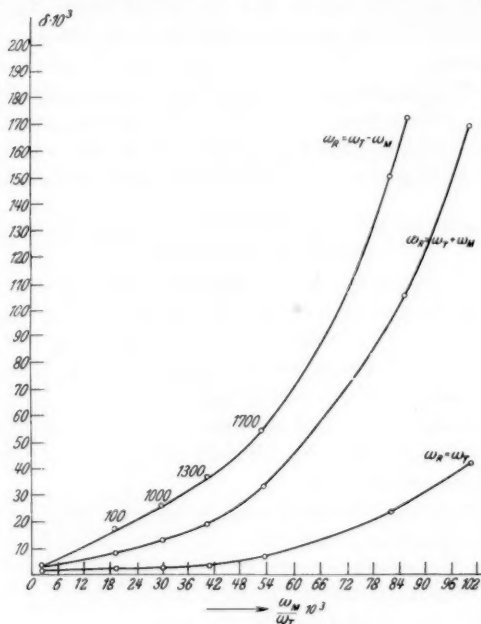


Fig. 9

Frequenzverhältnisses ω_M/ω_T das logarithmische Dekrement δ berechnet werden. Diese Art der Berechnung von δ ist hier bequemer und genauer als die aus den entsprechenden Resonanzkurven. Die folgende Fig. 9 zeigt als Ergebnis dieser Rechnung, daß bei allen drei Resonanzstellen die Werte von δ mit wachsender Modulationsfrequenz ansteigen, außerdem liegen die Werte der Dämpfung für die Summations- bzw. Differenzresonanzstelle wesentlich höher als die entsprechenden für die Hauptresonanzstelle. Weitere Messungen an der Summationsresonanzstelle ergaben eine Abnahme der Dämpfung bei Vergrößerung der Amplitude der auf den Empfangsquarz auftreffenden Schwingung. Hieraus konnten zum Teil die niedrigeren Werte des logarithmischen Dekrements δ an der Hauptresonanzstelle

(vgl. Fig. 9 unterste Kurve) erklärt werden, da bei allen Messungen an der Hauptresonanzstelle eine größere Empfangsamplitude vorhanden ist, als an den Nebenresonanzstellen (vgl. auch Fig. 6).

Aber auch nach Reduktion auf gleiche Empfangsintensität bleiben erhebliche Abweichungen der drei Kurven für das logarithmische Dekrement δ bestehen, was den Messungen des Modulationskoeffizienten (vgl. Fig. 8 und die zugehörigen Ausführungen) entspricht. Diese Unstimmigkeiten könnten z. B. durch anharmonische Schwingungen des Empfangsquarzes erklärt werden. Da das Abreißen der Resonanzkurven an der Hauptresonanzstelle (vgl. Fig. 6) schon vorher den Verdacht des Vorhandenseins anharmonischer Schwingungen beim Empfangsquarz geweckt hatte, wurde versucht, den Schwingungscharakter des Empfangsquarzes aufzuklären.

d) Nachweis von anharmonischen Schwingungen des Empfangsquarzes

Auf eine Prüfung der Schwingungsform am Sendequarz wurde verzichtet, weil senderseitig infolge der Schaltung des Sendequarzes im Röhrensender die Verhältnisse zu unübersichtlich sind und insbesondere durch elektrische Zieherscheinungen ein anharmonischer Charakter der mechanischen Schwingungen leicht vorgetäuscht werden kann. Im folgenden wird deshalb nach einer orientierenden theoretischen Betrachtung über die Prüfung des Schwingungscharakters beim Empfangsquarz berichtet.

Die Differentialgleichung der erzwungenen, gedämpften, anharmonischen Schwingung¹⁾, bei der die Rückstellkraft nicht mehr proportional der Entfernung aus der Ruhelage ist, lautet für symmetrische Kraftwirkung unter Vernachlässigung höherer Glieder der Potenzreihe für die Rückstellkraft

$$(5) \quad m \frac{d^2 y}{dt^2} + R \frac{dy}{dt} + c_1 y + c_3 y^3 = P \sin \omega_T t.$$

Aus der Näherungslösung $y = A \sin \omega_T t + B \cos \omega_T t$ und der charakteristischen Gleichung der Differentialgleichung ergeben sich für die Amplituden A und B die Beziehungen:

$$(6) \quad \begin{cases} A + \frac{c_1 - \omega^2}{R \omega} B + \frac{3 c_3}{4} B^2 \frac{P}{R^2 \omega^2} = 0 \\ A^2 + B^2 + \frac{P}{R \omega} B = 0. \end{cases}$$

Diese Gleichungen unterscheiden sich von den entsprechenden für die harmonischen Schwingungen um den Ausdruck $\frac{3 c_3}{4 \omega^2} B^2 \frac{P}{R^2}$, d. h.

1) H. Martin, Wien, Harms, Handb. d. Exper. Phys. Band 17, Teil 1, S. 113 ff.

die Abweichung der anharmonischen von der harmonischen Schwingung wird größer mit zunehmender Amplitude P der erregenden Kraft und nimmt ab mit dem Quadrate des Dämpfungsfaktors R . Durch entsprechende Änderung der Amplitude P und der Dämpfung R muß also eine anharmonische Schwingung in eine solche von harmonischem Charakter überführbar sein.

Die Messungen der letzten Abschnitte (vgl. Fig. 9) haben nun gezeigt, daß bei konstantem Abstand des Sendevom Empfangsquarz die Dämpfung des Empfangsquarzes mit der Modulationsfrequenz ω_M wächst. Die erregende Wechselspannung des Sendequarzes wurde bei diesen Messungen mittels des Detektorkreises [(4) in Fig. 1] innerhalb einer Meßgenauigkeit von 10 % mindestens konstant gehalten. Durch fortschreitende Erhöhung der Modulationsfrequenz bei im übrigen ungeänderten Versuchsbedingungen mußte es also möglich

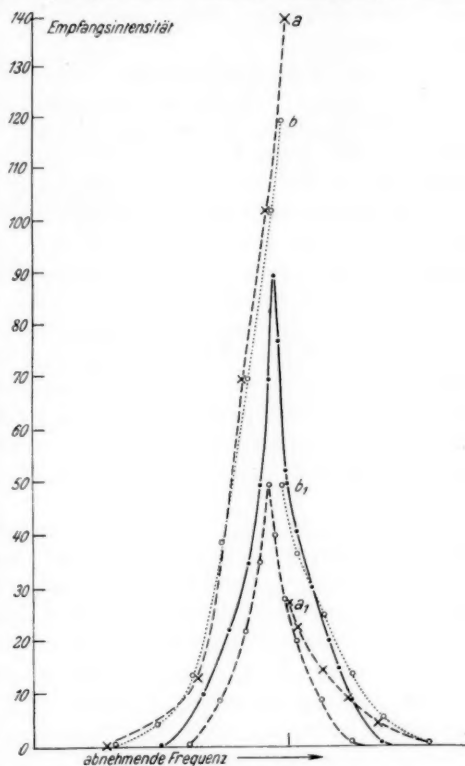


Fig. 10

sein, schrittweise den Charakter der Resonanzkurven des Empfangsquarzes vom anharmonischen in den harmonischen überzuführen. In der Tat konnte dieser Nachweis ohne weiteres an den Summations- bzw. Differenzresonanzkurven durchgeführt werden, wovon Fig. 10 ein Beispiel zeigt. (Differenzresonanzkurven $\omega_T - \omega_M$). Bei einer sehr niedrigen Modulationsfrequenz von 50 Hz (Fig. 10) ist die Dämpfung δ klein und der Charakter der Resonanzkurve sehr anharmonisch, was sich an dem großen Sprung von a bis a_1 beim Abreißen der Resonanzkurve äußert. Bei Erhöhung der Modulations-

frequenz auf 300 Hz zeigt sich in dem sehr viel kleineren Sprung von b bis b_1 beim Abreißen der Resonanzkurve bereits eine Verminderung des anharmonischen Charakters. Bei weiterer Erhöhung der Modulationsfrequenz auf 700 Hz bzw. 1700 Hz entsprechen die Resonanzkurven bereits vollständig der einer harmonischen Schwingung.

An der Hauptresonanzstelle steigt die Dämpfung δ sehr viel weniger mit der Modulationsfrequenz ω_M , als an der Summations- bzw. Differenzresonanzstelle, wie die Kurven von Fig. 9 zeigten. Erst für sehr große Änderungen der Modulationsfrequenz ließe sich eine ausreichende Vergrößerung der Dämpfung erreichen, um auch an der Hauptresonanzstelle den Wechsel des Charakters der Resonanzkurven zeigen zu können¹⁾. Um diesen Schwierigkeiten zu entgehen, wurde bei Messungen an der Hauptresonanzstelle durch eine festgewählte Modulationsfrequenz eine gewisse Dämpfung vorgegeben und außerdem schrittweise die Amplitude P der erregenden Kraft (vgl. den kritischen Ausdruck von Gl. (7) für die anharmonische Schwingung) verkleinert. Bei dieser Änderung der Amplitude P der erregenden Kraft wurde senderseitig bei allen Meßreihen nichts geändert, lediglich wurde für jede Meßreihe der Abstand des Empfangsvom Sendequarz vergrößert und damit die Amplitude P verkleinert.

Die folgende Fig. 11 zeigt das Ergebnis einer derartigen Meßreihe bei einer Modulationsfrequenz von 6000 Hz. Bei einem Abstand von etwa 40 cm der Quarze wurde die Resonanzkurve 1 gemessen, die einen ausgesprochen anharmonischen Charakter hat. Bei einer geringen Vergrößerung des Abstandes der Quarze und stetiger Änderung der Frequenz des Röhrensenders im Sinne abnehmender Frequenzen ergab sich die Kurve 2, welche einen geringeren anharmonischen Charakter hat. Darauf wurde dieselbe Messung in umgekehrtem Änderungssinne der Frequenz des Röhrensenders wiederholt, wobei sich die Kurve 3 ergab, die bereits der einer harmonischen Schwingung entspricht. Die Kurven 2 und 3 zeigen, daß die zugehörigen Messungen unmittelbar im Übergangsgebiet vom anharmonischen zum harmonischen Schwingungscharakter gemacht wurden. Bei einer weiteren, geringen Vergrößerung des Quarzabstandes um 1% wurde endlich die Resonanzkurve 4 gemessen, die für beide Durchlaufungsrichtungen der Resonanzfrequenz dieselbe ist und vollständig der Resonanzkurve einer gedämpften, harmonischen Schwingung entspricht.

1) Die dabei auftretenden Schwebungen sind sehr unerwünscht.

Dieses Ergebnis der Aufnahmen von Resonanzkurven in der an Hand von Fig. 11 geschilderten Weise war ein besonders eindeutiger und klarer Beweis für das Auftreten von anharmonischen Schwingungen beim Empfangsquarz; denn senderseitig bestanden elektrisch für alle Aufnahmen dieselben konstanten Bedingungen, und die Quarze waren stets so weit voneinander entfernt, daß keine meßbaren, störenden, akustischen Reflexionserscheinungen auftreten konnten.

Ein entsprechender Nachweis des anharmonischen Schwingungscharakters des Empfangsquarzes bei reiner, d. h. unmodulierter Ultraschallfrequenz gelang nicht. Die Dämpfung des Quarzes ist sehr

klein, und die zur Herabsetzung der Amplitude P der erregenden Schwingung notwendigen Abstandsänderungen der Quarze wurden so groß, daß keine für die Aufnahme von Resonanzkurven genügende Schwingungsamplitude des Quarzempfängers mehr auftrat.

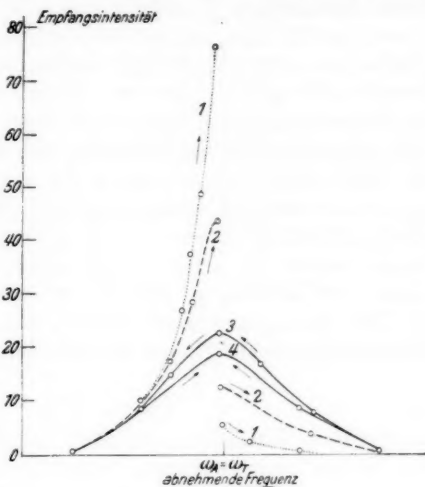


Fig. 11

V. Ultraschallversuche mit metallischen Schalleitern

Wir gehen über zu den Ultraschallversuchen mit einigen metallischen Schalleitern. Die elektrische Anordnung blieb dieselbe wie bei den bisherigen Untersuchungen. Verwendet wurden als Schalleiter kreiszylindrische Drähte bis zu 5 mm Durchmesser und Längen bis 160 m, deren abgeschliffene Enden mit sanftem Druck gegen die ihnen zugewandte Stirnfläche des Sende- bzw. Empfangsquarzes gepreßt wurden. Durch diese Anordnung wurde die Dämpfung der Quarze so vergrößert, daß bei allen im folgenden erwähnten Meßreihen die dabei aufgenommenen Resonanzkurven stets einen harmonischen Charakter zeigten und damit eine Reihe der bei den Versuchen in Luft aufgetretenen Schwierigkeiten von vornherein fortfielen.

a) Versuche mit reinem Ultraschall

Zunächst wurden für die Ultraschallfrequenz von 33450 Hz die Wellenlängen in Messing, Kupfer und Blei bestimmt¹⁾. Dazu wurden kurze Metalldrähte (maximale Länge 3 m) von 5 mm Durchmesser verwendet. In diesen kurzen Metalleitern bildeten sich starke stehende Wellen aus. Die Metallstäbe wurden an einem Schwingungsknoten festgeklemmt und mittels einer zweiten beweglichen Klemme wurden die stehenden Wellen abgetastet, was sich in einer periodischen Änderung der Empfangsintensität bei Änderungen des Abstandes der beweglichen von der festen Klemmvorrichtung um den Betrag der entsprechenden Halbwellenlänge $\lambda/2$ kenntlich machte. Aus einer größeren Zahl von auf diese Weise gemessenen Halbwellenlängen wurden die akustischen Wellenlängen bei 33450 Hz in Blei, Kupfer und Messing zu 4, bzw. 11,5, bzw. 10,2 cm bestimmt.

Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten A der Ultraschallfrequenz von 33450 Hz gemäß der Gleichung

$$A = \frac{\lambda^2}{r_2 - r_1} (\ln J_1 - \ln J_2)$$

wurden lange Schalleiter verwendet, in denen keine meßbaren, stehenden Wellen mehr auftraten. Bei im übrigen unveränderten Versuchsbedingungen wurden je zwei Metalleiter aus dem gleichen Material von verschiedener Länge zwischen die Quarze gebracht und die zugehörigen Empfangsintensitäten gemessen. Die verwendeten Drahtlängen betrugen bei Messing 55 und 125 m, bei Kupfer 50 und 160 m und bei Blei 1,1 und 3,25 m. Alle Drähte hatten einen Durchmesser von 2 mm. Diese Messungen ergaben für den Absorptionskoeffizienten A der Frequenz 33450 Hz die Werte

$$A = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ pro Wellenlänge für Kupfer,}$$

$$A = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ für Messing pro Wellenlänge,}$$

$$A = 17,2 \cdot 10^{-3} \text{ für Blei pro Wellenlänge.}$$

Der Vergleich dieser Meßwerte mit den entsprechenden Werten für Luft (Abschnitt III) zeigt, daß die Absorption in metallischen Schalleitern viel geringer ist als in Luft. Da außerdem das Schallwiderstandsverhältnis des Quarzes in bezug auf Metalle um einige Zehnerpotenzen größer ist als das entsprechende Verhältnis für Luft, so sind die Übertragungsmöglichkeiten des Ultraschalles für metallische Zwischenmedien günstiger als für Luft und andere gasförmige

1) Nach Beendigung dieser Versuche erschien die Arbeit von W. Bezbardili: Über ein Ultraschalltotalreflektometer, in der Messungen der akustischen Wellenlänge in Metallen angegeben sind, die mit anderen Mitteln ausgeführt wurden. Ztschr. f. Phys. 96. S. 761. 1935.

Medien. Diese rechnerischen Möglichkeiten ließen sich aber bei der gewählten Versuchsanordnung nur zu einem kleinen Teil ausnützen, da durch die anliegenden Metalleiter die Schwingungen des Sende- und des Empfangsquarzes sehr stark gedämpft werden und deshalb keine großen Resonanzamplituden des Empfängers auftreten können. Werden wie bei diesen Versuchen die Schalleiter frei aufgehängt, so ist die Dämpfung der Quarze der zu überwindenden Massenträgheit des Schalleiters proportional. In Übereinstimmung damit wurde für gleiche Drahtlängen und gleichen Querschnitt für Blei die größte Dämpfung gemessen und bei gleicher Länge nahm für dasselbe Material die Dämpfung mit dem Querschnitt zu, worauf hier aber nicht näher eingegangen werden kann.

b) Messungen mit moduliertem Ultraschall

Zum Abschluß der Arbeit wurden für modulierten Ultraschall und metallische Leiter die Abhängigkeit des Modulationskoeffizienten k und des logarithmischen Dekrements δ vom Frequenzverhältnis ω_M/ω_T gemessen. Da bei allen verwendeten metallischen Schalleitern analoge Verhältnisse auftraten, braucht hier nur auf die Messungen mit Messing als Schalleiter eingegangen zu werden.

Fig. 12 zeigt für Messing die gemessene Abhängigkeit des Modulationskoeffizienten k vom Frequenzverhältnis ω_M/ω_T . Der Vergleich mit den entsprechenden Kurven für Luft (vgl. oben Fig. 8) ergibt, daß bei Metallen mit wachsender Modulationsfrequenz ω_M die Kurven des Modulationskoeffizienten k im Gegensatz

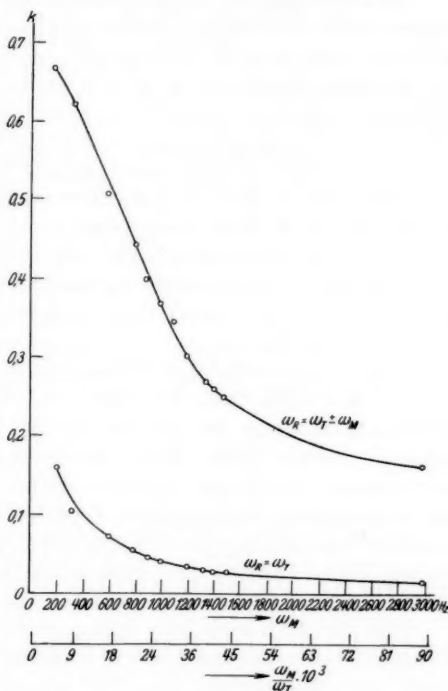


Fig. 12

zu den entsprechenden Messungen in Luft monoton abfallen und zwar entspricht der Kurvenverlauf innerhalb der Meßfehler der oben in Gleichung (4) aufgestellten Beziehung für den Modulationskoeffizienten k . Als Grund für dieses Verhalten können wir jetzt den rein harmonischen Charakter der Quarzschwingungen infolge der starken Dämpfung durch die anliegenden metallischen Schalleiter angeben.

Dementsprechend erwies sich das logarithmische Dekrement δ vom Verhältnis ω_M/ω_T für die drei Resonanzstellen unabhängig.

VI. Zusammenfassung und Schluß

Die vorliegende Arbeit gibt einen experimentellen Beitrag zur Untersuchung der Ausbreitung reiner und tonfrequent modulierter Ultraschallwellen in Luft und in einigen metallischen Schalleitern bei Verwendung von aufeinander abgestimmten Piezoquarzplatten als Schallsender und Empfänger.

Die Messungen an reinen Ultraschallwellen in Luft zeigten im Druckbereich von 380 mm Hg bis 1520 Hg bei der Meßfrequenz von 33 450 Hz keine meßbare Abhängigkeit der Absorption vom Luftdruck; der Absorptionskoeffizient A in Luft wurde zu $A = 0,97 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Außerdem konnte die von Rayleigh abgeleitete Beziehung zwischen der Empfangsintensität und dem Schallwiderstandsverhältnis der durchlaufenen Medien experimentell bestätigt werden. — Im Anschluß daran wurden der Modulationskoeffizient k und das logarithmische Dekrement δ der tonfrequent von 50—3300 Hz modulierten Ultraschallwelle von 33 450 Hz (für Luft als Schallmedium) untersucht. Im betrachteten Druckbereich zeigte der Modulationskoeffizient k keine meßbare Abhängigkeit vom Luftdruck. Die Kurven der Abhängigkeit des Modulationskoeffizienten k und des logarithmischen Dekrements δ vom Modulationsfrequenzverhältnis ω_M/ω_T entsprachen nur zu einem Teil dem theoretisch zu erwartenden Verlauf. Die Diskrepanz zwischen den gemessenen und den von der Theorie geforderten Werten konnte durch die Annahme von anharmonischen Schwingungen der Quarze an Stelle der der Theorie zugrunde liegenden harmonischen Schwingungen beseitigt werden. Durch eine zusätzliche Untersuchung des Schwingungscharakters am Empfangsquarz konnte diese Annahme der anharmonischen Schwingungsform der Quarze (in Luft) nachträglich experimentell bestätigt werden.

Bei den Messungen mit reinen und tonfrequent modulierten Ultraschallwellen an metallischen Schalleitern hatten die Resonanzkurven der Piezoquarze infolge ihrer großen mechanischen Dämpfung durch den Metalleiter stets einen rein harmonischen Charakter.

Dementsprechend zeigten die Messungen die theoretisch geforderte Abhängigkeit des Modulationskoeffizienten k vom Modulationsfrequenzverhältnis ω_M/ω_T , und das logarithmische Dekrement δ blieb konstant über den ganzen Modulationsfrequenzbereich. Für die Ultraschallfrequenz 33450 Hz wurden in Blei, Kupfer und Messing außer den akustischen Wellenlängen die Absorptionskoeffizienten A gemessen, diese ergaben sich pro Wellenlänge zu $A = 9,4 \cdot 10^{-4}$ für Kupfer, $A = 6,1 \cdot 10^{-4}$ für Messing und $A = 17,2 \cdot 10^{-3}$ für Blei.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Dr. F. Hehlgers im Forschungs-Institut der AEG. ausgeführt. Ihm und Herrn Prof. C. Ramsauer danke ich für das entgegengebrachte Interesse und die dauernde Förderung der Arbeit, ferner Herrn Prof. Wehnelt für das Interesse an dem Fortgang der Arbeiten. Die Versuchsgeräte für diese Arbeit stellte die AEG. zur Verfügung.

Berlin, Forschungsinstitut der AEG., den 19. Dezember 1935.

(Eingegangen 14. März 1936)

Die Eigenschaften des Immersionsobjektivs für die Abbildung mit schnellen Elektronen¹⁾

Von R. Behne

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

(Mit 10 Figuren)

Inhalt: Einleitung. — 1. Versuchsanordnung. — 2. Gesetzmäßigkeiten bei Erhöhung aller Spannungen um denselben Faktor. — 3. Gesetzmäßigkeiten bei vorgegebener konstanter Anodenspannung: a) Einfluß der Durchstrahlungsgeschwindigkeit auf das Spannungsverhältnis; b) $E_G = f(E)$ für verschiedene Gegenstandsweiten; c) Vergrößerungen. — 4. Feldverlauf im Immersionsobjektiv: a) Abbildung mit schnellen Elektronen; b) Abbildung unzusammenhängender Objekte. — Zusammenfassung.

Einleitung

Das elektronenoptische Immersionsobjektiv²⁾ ist von Johansson³⁾ in zwei Experimentalarbeiten eingehend untersucht worden. Dabei war, ebenso wie bei den übrigen bisherigen Anwendungen des Systems, die Elektronenquelle selbst Gegenstand der Abbildung. Es gelten demnach die von Johansson bereits festgestellten Eigenschaften, insbesondere die Brechkraft und die Vergrößerung als Funktion der Gegenstandsweite, nur für den Fall, daß die Elektronen am Gegenstand sehr kleine Energie (Austrittsenergie) besitzen.

Als ein dritter Beitrag zur Kenntnis des Immersionsobjektivs sollen in der vorliegenden Arbeit die Abbildungseigenschaften für den Fall untersucht werden, daß die Elektronen den Gegenstand mit beliebiger Geschwindigkeit verlassen, wie es bei der Abbildung von Gegenständen der Fall sein wird, die mit Elektronen be- oder durchstrahlt werden.

1. Versuchsanordnung

Zu den systematischen Untersuchungen des Immersionsobjektivs wird ein Gegenstand gebraucht, von dem Elektronen definierter,

1) Dissertation der Technischen Hochschule Berlin.

2) Über Definition usw. vgl. E. Brüche u. O. Scherzer, Geometrische Elektronenoptik, Springer 1934.

3) H. Johansson, Ann. d. Phys. [5] 18. S. 385. 1933; [5] 21. S. 274. 1934. Wir werden diese beiden Untersuchungen der Kürze halber im folgenden als Teil I bzw. Teil II zitieren.

wählbarer Geschwindigkeit ausgehen. Dieser Gegenstand muß außerdem so beschaffen sein, daß er die abbildenden Äquipotentialflächen, die aus der ersten Lochblende des Immersionsobjektivs herausquellen, nicht verzerrt. Beide Bedingungen erfüllt ein Folienstück mit vielen feinen Löchern, das, wie sonst die Glühkathode, senkrecht zur optischen Achse angeordnet wird. Eine solche Folie wurde aus einer handelsüblichen Aluminiumfolie von $0,6 \mu$ Dicke unter dem Lichtmikroskop ausgewählt. Die Folie F wurde dann nach Aufspannung auf eine Messingblende

mit 2 mm Bohrung (Fig. 1) von der Kathode K her mit Elektronen beschossen. Sie diente als Gegenstand für das anschließende Immersionsobjektiv $B_1 B_2$. Elektronenquelle war eine plane Nickelkathode, die mit Bariumoxyd pastiert und in der üblichen Weise formiert worden war. Das Immersionsobjektiv in der von Johansson angegebenen Form mit einer geeignet gestalteten Gitterblende B_1 und der Anodenblende B_2 hatte 3 mm Blenden-

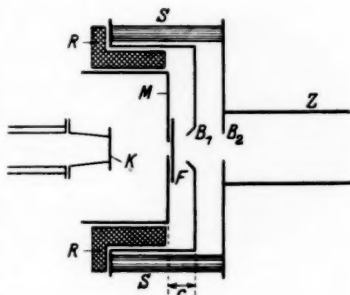


Fig. 1. Versuchsanordnung

durchmesser und den gleichen Blendenabstand. Wegen der verwendeten relativ hohen Spannungen mußten die Blenden besonders sorgfältig gegeneinander isoliert werden. Das geschah durch 13 mm lange Bernsteinstäbe S , die zugleich B_1 gegen B_2 auf genauem Abstand hielten. Zur Abschirmung von Störfeldern waren an der Scheibe M , die die Folie trug, und den Blenden des Immersionsobjektivs Messingzylinder angebracht. Der Folienhalter war mit einem isolierenden Bernsteinring R umgeben und so in den Schutzzylinder von B_1 eingepaßt, daß durch einfaches Verschieben verschiedene Gegenstandsweiten c eingestellt werden konnten, wobei c die Entfernung zwischen Folie und Gitterblende bedeutet. Die Entfernung zwischen Folie und Leuchtschirm betrug 720 mm. Als Leuchtschirm wurde der bewährte Zinksulfidsilberschirm verwendet. Die ganze Anordnung war in ein Glasrohr von 160 mm Durchmesser eingebaut, so daß man bequemen Zugang für etwaige Änderungen hatte. Zur Verhinderung von Wandladungen war das Rohr mit einem Bronzedrahtnetz ausgekleidet. Das Leuchtschirmbild wurde im Verhältnis 1:1 mit Belichtungszeiten von 1–10 Sek. photographiert. Da für die Untersuchung sehr gutes Hochvakuum er-

forderlich war, wurde bei ständig laufender Pumpe gearbeitet und ausgiebig mit flüssiger Luft gekühlt.

2. Gesetzmäßigkeiten bei Erhöhung aller Spannungen um denselben Faktor

Wir versuchen zuerst, ein Bild der Löcher in der Folie mit einer beliebigen Durchstrahlspannung zu erhalten. Zu diesem Zweck beschießen wir die Folie z. B. mit 100 Volt-Elektronen von der Kathode aus und beschleunigen die Elektronen weiter im Immersionsobjektiv bis auf 3000 Volt. Die relativ hohe Anodenspannung ist notwendig, damit wir auf dem Schirm genügend Intensität bekommen. Jetzt legen wir auch an die Gitterblende eine Beschleunigungsspannung, die wir so lange variieren, bis wir ein Bild erhalten (Fig. 2). Die feinen Löcher in der Folie erscheinen als scharfe helle Flecken auf dem Schirm. Eine einwandfreie Abbildung ist demnach mit dem Immersionsobjektiv auch bei einer Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen möglich, die nicht vernachlässigbar ist. Die

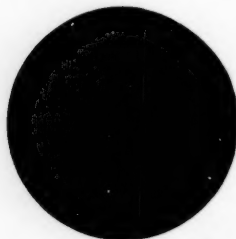


Fig. 2. Abbildung der Löcher in einer Al-Folie (Durchstrahlenergie $E = 100$ Volt). $V^1) = 65$

Versuche wurden bis zu einer Durchstrahlenergie von 1000 Volt mit gleich gutem Ergebnis durchgeführt.

Wenden wir uns nun der Ermittlung der Eigenschaften des Immersionsobjektivs für diesen allgemeinen Fall zu, bei dem die Geschwindigkeit der Elektronen, mit der sie den Gegenstand verlassen, nicht Null ist.

Dabei können wir als Bezugspunkt für alle anzulegenden Spannungen entweder die Kathode selbst oder aber die Folie als abzubildenden Gegenstand wählen. Für die erste Möglichkeit spricht, daß die Gesetzmäßigkeiten in diesem Falle eine besonders einfache Form erhalten werden, dagegen ist die zweite Möglichkeit für den praktischen Gebrauch des Immersionsobjektivs zweckmäßiger und entspricht auch den bisherigen Messungen. Wir werden daher die Potentiale zunächst auf die Kathode beziehen und später auf die Folie als Bezugspunkt umschreiben. Um dabei Verwechslungsmöglichkeiten zu vermeiden, wollen wir die Spannungen, je nachdem sie auf die Kathode oder die Folie bezogen sind, mit U oder E bezeichnen, und zwar:

1) $V =$ Vergrößerung. Die angegebenen Vergrößerungswerte beziehen sich auf die Wiedergabe.

$$\left. \begin{array}{l} U_G = \text{Gitterblendenspannung} \\ U_A = \text{Anodenblendenspannung} \end{array} \right\} \text{ von Kathode aus gerechnet}$$

$$\left. \begin{array}{l} E_G = \text{Gitterblendenspannung} \\ E_A = \text{Anodenblendenspannung} \end{array} \right\} \text{ von der Folie aus gerechnet}$$

E = Ausgangsenergie, mit der die Elektronen den abzubildenden Gegenstand verlassen

(c = Entfernung Gegenstand—Gitterblende).

Wir schalten zuerst alle Spannungen gegen Kathode. Jetzt wird also die Folie nicht mehr als Ausgangspunkt der Strahlung betrachtet, sondern als ein Gegenstand mitten im Strahlengang. Da die Elektronen aus der Kathode praktisch ohne Geschwindigkeit austreten, läßt sich die allgemeine Gesetzmäßigkeit verwerten: Ändert man alle Potentiale des Systems um einen konstanten Faktor, so ändert sich seine Bahn nicht¹⁾. Wenn wir also für ein bestimmtes Spannungsverhältnis auf dem Schirm ein Bild mit einer bestimmten Vergrößerung bekommen, so muß bei der Erhöhung der Spannungen um denselben Faktor erstens das Bild auf dem Schirm gleich scharf und zweitens die Vergrößerung dieselbe bleiben, weil die Brechkraft des Objektivs nicht geändert ist. Zur Prüfung dieser Aussagen legen wir an die Folie $E = 150$ Volt und wählen $U_A = 5000$ Volt. Zur scharfen Abbildung ist dann in unserem Falle ($c = 3,5$ mm) eine Gitterblendenspannung U_G von 380 Volt erforderlich. Wir erhöhen nun die Folienspannung E und ebenso U_A um den gleichen Faktor und regulieren die Gitterspannung U_G so ein, daß wir wieder ein scharfes Bild bekommen. Tab. 1 zeigt das Ergebnis der ganzen Versuchsreihe.

Tabelle 1

E Volt	U_A Volt	U_G Volt	U_G/E	U_A/E	U_G/U_A
150	5000	380	2,53	33,3	0,076
180	6000	460	2,56	33,3	0,076
210	7000	530	2,53	33,3	0,076
240	8000	600	2,50	33,3	0,075
270	9000	700	2,58	33,3	0,078
300	10000	750	2,50	33,3	0,075

Wir sehen also, daß in der ganzen Versuchsreihe sich auch U_G im gleichen Verhältnis wie E und U_A erhöht hat. Wenn wir

1) Natürlich ist es an sich gleichgültig, von welchem Beziehungspunkt aus man die Potentiale mißt. Nur muß man bei anderer Festlegung, als wir sie vorgenommen haben, komplizierte Ausdrücke bilden. Maßgebend ist immer die an jedem Orte vorhandene Energie. — Dieser Satz gilt natürlich nur für die Elektronenbewegung im freien Raum (nicht etwa bei Durchgang durch Folien!)

die Vergrößerung ausmessen, so zeigt sich, ebenfalls in Übereinstimmung mit den obigen Erwägungen, daß auch die Vergrößerung gleich groß geblieben ist, und zwar ist sie durchgehend $V = 50$.

3. Gesetzmäßigkeiten bei vorgegebener konstanter Anodenspannung

a) Einfluß der Durchstrahlgeschwindigkeit auf die Gitterspannung

Im vorigen Abschnitt haben wir einen Gegenstand mit Elektronen verschiedener Geschwindigkeit abgebildet. Dabei blieben sämtliche Spannungsverhältnisse stets die gleichen, während die Spannung selbst zwischen der Folie als Gegenstand und der Gitterblende von Fall zu Fall geändert wurde. Für den praktischen Gebrauch des Immersionsobjektivs ist jedoch meist eine bestimmte konstante Anodenspannung vorgegeben. Wir wollen daher jetzt untersuchen, welche Gesetzmäßigkeiten sich ergeben, wenn wir E (die Geschwindigkeit, mit der die Elektronen aus der Folie austreten), von Null an aufwärts variieren.

Zu den Versuchen schalten wir alle Spannungen gegen die Folie. Wir legen die konstante Spannung $E_A = 10000$ Volt an die Anode, an die Kathode die der gewünschten Austrittsenergie an der Folie entsprechende negative Spannung E . Diese Spannung E und damit die Geschwindigkeit der Elektronen wird variiert. Wir untersuchen zunächst, wie sich das Gitterpotential E_G , das jetzt natürlich auch auf die Folie bezogen ist, mit wachsendem E ändert. Mit höherer Geschwindigkeit der aus der Folie austretenden Elektronen wird die Brechkraft des Objektivs zur Erhaltung des Bildes in der gleichen Entfernung wachsen müssen. Die Brechkraft wird aber erhöht, indem wir die Spannungen so ändern, daß die wirksamen Potentialflächen stärker gekrümmt werden. Dies tritt ein, wie man es sich leicht klar macht, wenn der Spannungsunterschied zwischen Folie und Gitterblende, d. h. die Gitterspannung E_G verringert wird. Die Messungen stehen mit diesen Überlegungen in Übereinstimmung. So zeigt Fig. 3 eine Kurve für $E_A = 10$ kV (I), die bei kleinen E -Werten steiler verläuft als bei höheren. Für $E = 0$ schneidet die Kurve die E_G -Achse bei einem E_G -Wert, der den Messungen des Teil I entspricht.

Die eben diskutierte Kurve gilt für die spezielle Anodenspannung $E_A = 10$ kV. Zur Kenntnis des Immersionsobjektivs werden wir nun auch nach den Kurven für andere Anodenspannungen fragen müssen. Dabei gilt nun wieder die im vorigen Abschnitt bereits diskutierte allgemeine Gesetzmäßigkeit, die es uns erlaubt, von der gemessenen Kurve ausgehend, die Kurven für andere

Anodenspannungen zu berechnen. Nach diesen allgemeinen Beziehungen bekommen wir nämlich bei der Änderung von E_A um einen bestimmten Faktor μ wieder den gleichen Strahlengang, wenn wir auch E und E_G um denselben Faktor ändern. In Formeln: Wenn $E_{A_2} = \mu E_{A_1}$ ist, muß $E_{G_2}(\mu E) = \mu E_{G_1}(E)$ sein. Interessieren wir uns etwa statt für $E_{A_1} = 10 \text{ kV}$ für $E_{A_2} = 3 \text{ kV}$, so können wir folgendermaßen rechnen, indem wir die Folie als Bezugspunkt wählen. Für z. B. $E_1 = 600 \text{ Volt}$ ist bei $E_{A_1} = 10000 \text{ Volt}$ $E_{G_1} = 370 \text{ Volt}$. Für $E_{A_2} = 3000 \text{ Volt}$ ist dann (E_G und E gleichfalls mit dem Faktor 0,3 multipliziert) bei $E_2 = 180 \text{ Volt}$, $E_{G_2} = 111 \text{ Volt}$.

Nach der eben angegebenen Rechenvorschrift ist nun die ganze Kurve in Fig. 3 für $E_A = 10 \text{ kV}$ (I) auf $E_A = 3 \text{ kV}$ umgerechnet (II). In die Figur ist die umgerechnete Kurve eingezeichnet. Außerdem sind Meßpunkte für dieselbe Endspannung als Kreise aufgetragen.

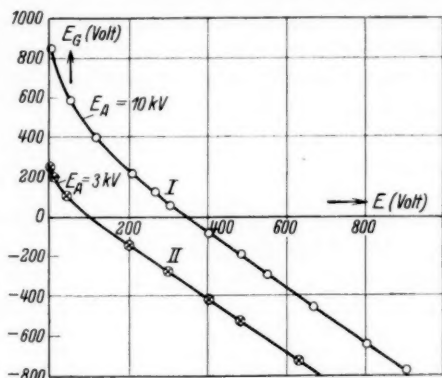


Fig. 3. Gitterspannung E_G als Funktion der Durchstrahlspannung für $E_A = 3 \text{ kV}$ (II) und $E_A = 10 \text{ kV}$ (I)

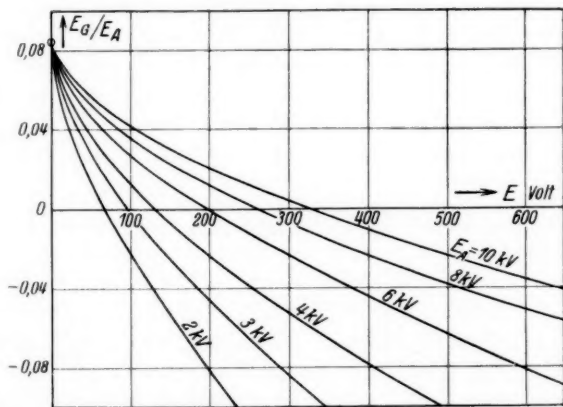


Fig. 4. „Eichdiagramm“ $E_G/E_A = f(E)$ für verschiedene Anodenspannungen E_A

Wir sehen, daß das Experiment mit den berechneten Werten — wie zu erwarten — gut übereinstimmt.

Für den praktischen Gebrauch können wir jetzt ein „Eichdiagramm“ zeichnen, bei dem jeder Endspannung E_A eine Kurve zukommt. Dabei werden wir außerdem zweckmäßigerweise für die Ordinate zu den Spannungsquotienten E_G/E_A übergehen, wie es auch in Teil I durchgeführt worden ist. Fig. 4 zeigt dieses „Eichdiagramm“ für $E_A = 2, 3, 4, 6, 8, 10$ kV. Wir sehen, daß sich die E -Werte für gleiche Spannungsquotienten wie die E_A -Werte verhalten.

b) Gitterspannungskurven für verschiedene Gegenstandsweiten

Die bisherigen Messungen sind bei konstant gehaltener Gegenstandsweite c durchgeführt worden. Es sei an dieser Stelle noch einmal auf die Hauptunterschiede zwischen der hier vorliegenden

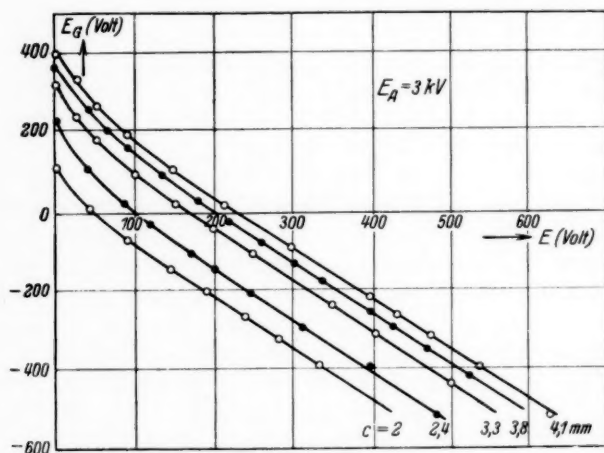


Fig. 5. Gitterspannung als Funktion der Durchstrahlspannung für verschiedene Gegenstandsweiten c ($E_A = 3 \text{ kV}$)

und den früheren Untersuchungen von Teil I hingewiesen. Die uns interessierenden Größen, z. B. E_G/E_A , sind — abgesehen von meist konstanten Faktoren, wie die Gesamtlänge des Strahlenganges — noch von der Austrittsgeschwindigkeit E der Elektronen und dem Abstand c zwischen Gegenstand und Gitterblende abhängig. Der Unterschied beider Arbeiten besteht nun darin, daß bei Teil I die geometrische Größe c , in diesem Teil die physikalische Größe E im Vordergrund des Interesses stehen.

Zum Anschluß an die Johannsonschen Messungen des Teil I sei noch kurz auf die Änderung des Kurvenverlaufs bei verschiedenen c eingegangen. Fig. 5 zeigt die E_G -Kurven über E für verschiedene c -Werte. Wir erhalten eine Schar paralleler Kurven. Auch hier genügt es, wenn wir außer einer Eichkurve für jedes c einen Meßpunkt haben, um die entsprechende Gitterspannungskurve zeichnen zu können. Dieses Ergebnis ist experimentell gefunden worden, und obgleich es sehr plausibel ist, kann eine theoretische

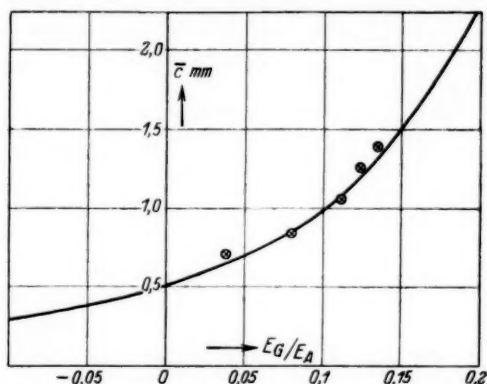


Fig. 5a. Abhängigkeit der Spannungsquotienten von der Gegenstandsweite für $E = 0$ (Vergleich mit der Kurve von Teil I).
(c -Werte entsprechend den Johannsonschen Apparaturdaten umgerechnet).
——— Eichkurve Johannson; \otimes Meßpunkte dieser Arbeit für $E = 0$

Begründung nicht gegeben werden, da die bis jetzt vorhandenen theoretischen Ansätze zur Berechnung des Immersionsobjektivs nicht ausreichen. Die Abschnitte auf der E_G -Achse in Fig. 5 für $E = 0$ entsprechen den Werten von Teil I, und wenn wir, wie in Fig. 5a, die zugehörigen c -Werte über den so erhaltenen E_G/E_A -Werten auftragen, so bekommen wir die bereits in Teil I von Johannson gemessene Kurve¹⁾.

c) Vergrößerungen

Wird bei konstanter Anodenspannung mit Elektronen, die den Gegenstand mit verschiedener Geschwindigkeit verlassen, abgebildet, so ist, wie wir vorhin sahen, für größere E ein Potentialfeld mit höherer Brechkraft zur Abbildung in gleicher Bildweite erforderlich.

1) Unsere Daten sind natürlich auf die entsprechenden Apparatedaten des Teiles I umgerechnet worden, deshalb ist die Gegenstandsweite in Fig. 5a mit \bar{c} bezeichnet.

Daher wird die Vergrößerung nur dann von E unabhängig sein, wenn die Spannung an allen Elektroden um den gleichen Faktor geändert wird. In Fig. 6 ist die Vergrößerung für $E_A = 3$ kV über E aufgetragen (Kurve I). Die Vergrößerung steigt mit E an. Sie wächst zunächst sehr stark und nimmt dann mit größerem E immer langsamer zu. Ein Vergleich dieser Kurve mit der im Ab-

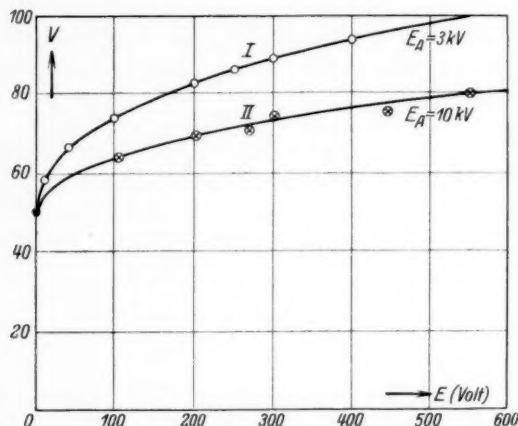


Fig. 6. Vergrößerung als Funktion der Durchstrahlungsspannung E .
I $E_A = 3$ kV und II $E_A = 10$ kV

schnitt a behandelten E_G/E_A -Kurve zeigt uns also, daß beide den entsprechenden Charakter haben. Dort, wo das Spannungsverhältnis sehr stark abnimmt (die Brechkraft also stark zunimmt), steigt auch die Vergrößerung stark. Einem flacheren Verlauf der E_G/E_A -Kurve ist auch ein schwächeres Ansteigen der Vergrößerung zugeordnet.

Der Übergang von der gemessenen Vergrößerungskurve zu einer Kurve mit anderer Anodenspannung erfolgt aus den gleichen Überlegungen wie bei den E_G/E_A -Kurven. Auch hier können wir aus der gemessenen Kurve I für $E_A = 3$ kV eine neue Kurve II für $E_A = 10$ kV ableiten, da wir wissen, daß bei Änderung aller Spannungen um den gleichen Faktor die Elektronenbahnen und damit die Vergrößerungen erhalten bleiben. Wollen wir in Fig. 6 aus der Kurve I für 3 kV die Kurve II für 10 kV konstruieren, so brauchen wir nur die Vergrößerung für ein bestimmtes E von Kurve I über $E \cdot 3^{1/3}$ aufzutragen und erhalten so die berechnete Kurve II für $E_A = 10$ kV. Es sind jetzt in diese abgeleitete Kurve die zugehörigen experimentellen Werte eingetragen, wobei sich wiederum eine gute Übereinstimmung ergibt.

4. Feldverlauf im Immersionsobjektiv

a) Abbildung mit schnellen Elektronen

Wir haben in den vorhergehenden Abschnitten nichts über den Feldverlauf im Immersionsobjektiv ausgesagt.

Bei der Abbildung mit langsamen Elektronen bleibt das „Gefälle“ des Potentialfeldes (Vorzeichen der Feldstärke) stets erhalten, weil mit einer Verringerung der Gitterspannung stets eine Verminderung der Gegenstandsweite gekoppelt ist. Wie nun Fig. 3 zeigt, ist aber bei der Abbildung mit schnellen Elektronen bei Erhöhung der Elektronengeschwindigkeit eine Verringerung der Gitterspannung erforderlich, ohne daß die Gegenstandsweite geändert wird. Den grundsätzlichen Unterschied im Potentialverlauf zeigt Fig. 7, die Messungen im elektrolytischen Trog wiedergibt. Für $E = 0$ fällt die Potentialkurve dauernd ab. Die Elektronen werden vom Gegenstand aus beschleunigt. Bei $E = 300$ Volt dagegen bildet sich zunächst ein Potentialberg heraus, der die Elektronen abbremst, die mit hoher Geschwindigkeit den Gegenstand verlassen¹⁾. Vergleichen wir die Geschwindigkeit der Elektronen, die in beiden Fällen an der Stelle des Maximums vorhanden sind, so ergibt sich, daß die ursprünglich am Gegenstand sehr langsamen Elektronen (nahe 0 Volt) hier 200 Volt, die ursprünglich schnellen Elektronen hier 240 Volt Energie besitzen. Der vorher vorhandene Unterschied von 300 Volt hat sich also auf diese Weise weitgehend ausgeglichen. Im weiteren Verlauf des Feldes sind die Kräfte auf beide Elektronengruppen praktisch gleich.

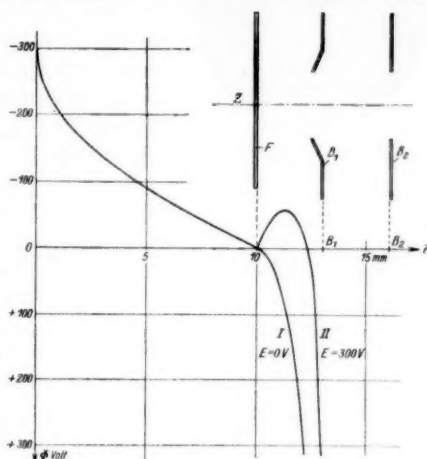


Fig. 7. Potentialverlauf auf der z -Achse.
I für $E = 0$ Volt; II für $E = 300$ Volt
 $E_A = 3000$ Volt

1) Der Potentialberg ist außerdem noch insofern von Bedeutung, als nach dem nächsten Teil dieser Untersuchung, nämlich bei der Durchstrahlung, auch Sekundärelektronen in starkem Maße ausgelöst werden, die von der Beschleunigung und dadurch von der Wirkung auf den Schirm ausgeschlossen werden.

b) Abbildung unzusammenhängender Objekte

Als Objekt für die Abbildung war bisher eine Folie benutzt worden, die nur einige sehr feine Löcher zeigte. Auf diese Weise wurde eine Verzerrung des Potentialfeldes am Gegenstand vermieden.

Im Verlauf der Arbeit zeigte sich nun, daß auch zufällig in der Folie vorhandene etwas größere Löcher ebenso scharf abgebildet werden konnten. Selbst bei einer stark zerstörten Folie ergab sich dieselbe Erscheinung. Fig. 8 zeigt die photographische Aufnahme einer solchen Folie. Sie wurde bei $E = 300$ Volt und $E_A = 3000$ Volt gemacht. Wir sehen, daß die Abbildung in großen Umrissen wie auch in kleinen Einzelheiten gleiche Bildgüte aufweist. Diese Tatsache scheint zunächst schwer verständlich, denn es ist zu



Fig. 8. Abbildung einer stark zerstörten Folie mit 300 Voltatronen.
 $V = 60$

erwarten, daß durch die größeren Folienlöcher das elektrische Feld durchgreift und daß dadurch starke Bildverzerrungen hervorgerufen

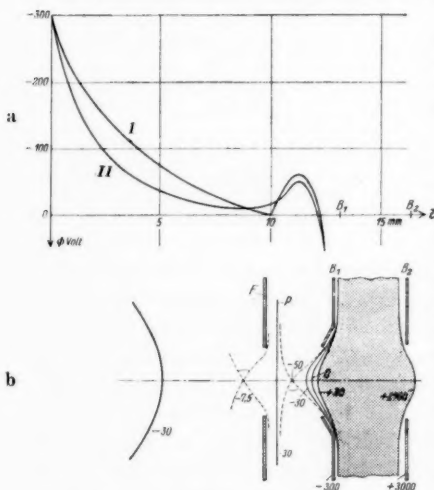


Fig. 9. a) Potentialverlauf auf der Achse für (I) zusammenhängende und (II) unzusammenhängende Objekte ($E = 300$ Volt; $E_A = 3000$ Volt)
b) zu a II gehöriges Potentialbild (im elektrolytischen Trog gemessen)

werden, vorausgesetzt natürlich, daß der Potentialgradient an beiden Seiten der Folie merklich verschiedene Werte aufweist. Anderenfalls wäre natürlich die Feldverzerrung kaum bedenklich. Zur Erklärung dieser Erscheinung wurde das zu einer scharfen Abbildung gehörende Potentialfeld beim Ersatz der Folie durch eine Blende im elektrolytischen Trog ausgemessen. Das Potentialbild (Fig. 9), das in den wichtigsten Teilen wiedergegeben und durch den Potentialverlauf auf der Achse ergänzt ist, zeigt uns folgendes: Der Hauptpotentialabfall liegt natürlich wieder zwischen den Blenden B_1 und B_2 . Zwischen der Blende B_1 und dem Gegen-

stand F tritt der bereits erwähnte Potentialberg auf. Die Folie F liegt in einem Gebiet, das in diesem Falle praktisch feldfrei ist. In Wirklichkeit ist noch ein geringer Potentialdurchgriff und damit eine geringe Bildverzerrung infolge der ungleichmäßigen Begrenzung des Objekts zu erwarten. Da die Elektronen hier bereits sehr hohe Geschwindigkeit haben, können jedoch diese geringen Potentialverzerrungen den Strahlengang kaum beeinflussen.

In unserem speziellen Falle ist die Elektronenenergie an dieser Stelle bereits 285 Volt, während der gesamte Energieunterschied zwischen Gegenstandsebene und der (ebenen) Potentialfläche P 15 Volt beträgt. Aus der Figur ersehen wir, daß hinter dem Gegenstand der Feldverlauf auf der Achse für zusammenhängende und unzusammenhängende Objekte nur geringe Unterschiede aufweist. Außerdem muß beachtet werden, daß die Potentialtopfmethode in diesem Falle an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit angelangt ist. Kleine Störungen im elektrolytischen Trog oder beim wirklichen Strahlenverlauf (z. B. infolge Raumladung) lassen die exakte Aussage nicht zu, daß an der Folie wirklich ein Potentialdurchgriff erfolgt. Dafür, daß nur eine geringe Feldverzerrung vorhanden ist, die sich hier nur nicht auf die Bildgüte auswirkt, spricht die Tatsache, daß wir bei einer Änderung von E zwischen 0 und 1000 Volt feststellen konnten, daß eine unscharfe Abbildung zusammenhängender Objekte erst oberhalb $E = 60$ Volt zustande kam, und zwar bei der gleichen Linsenspannung, bei der auch die Abbildung zusammenhängender Objekte erfolgte. Es ist also in jedem Falle notwendig, daß die Linse die einer bestimmten Durchstrahlspannung entsprechende Brechkraft besitzt. Bei ganz geringen Geschwindigkeiten wird deshalb das Feld zwischen Kathode und Gegenstand nicht genügen, um eine Verzerrung am Objekt weitgehend aufzuheben. Außerdem werden Elektronen kleinerer Energie schon durch geringe Verzerrungen beeinflusst. Oberhalb der 60 Voltgrenze aber wirken günstigere Feldverhältnisse und höhere Energie zusammen, um eine gute Abbildung zu gewährleisten.

Zum Schluß sei noch ein Beispiel dafür gezeigt, daß zusammenhängende und unzusammenhängende Objekte bei gleicher Linsenstärke



Fig. 10. Abbildung einer stark zerstörten Folie mit Schmelzbereich ($E = 500$ Volt.) $V = 200$

abgebildet werden (Fig. 10): Es ist eine durch starke Erhitzung angegriffene Folie abgebildet. Ein großer Teil ist vollkommen zerstört, während ein kleinerer Bereich so stark geschmolzen ist, daß nur eine ganz dünne Metallhaut geblieben ist, die auch Elektronen von 500 Volt Geschwindigkeit ohne merklichen Geschwindigkeitsverlust durchläßt. Das Bild zeigt, daß beide Bereiche mit gleicher Schärfe abgebildet sind. Eine Beeinflussung der Elektronen durch Feldverzerrungen am Objekt war also nicht mehr zu bemerken.

Zusammenfassung

1. Das Immersionsobjektiv wird auf seine Eigenschaften bei der Abbildung mit Elektronen verschiedener Durchstrahlgeschwindigkeit untersucht.

2. Bei konstanter Anodenspannung E_A und wachsender Elektronenenergie E wird das zur Abbildung erforderliche Spannungsverhältnis E_G/E_A des Immersionsobjektivs kleiner.

3. Die Vergrößerung bei gleicher Gegenstandsweite ist von der Durchstrahlenergie E abhängig, und zwar nimmt sie mit ihr zu.

4. Bei verschiedener Gegenstandsweite verlaufen die Spannungs-kurven bei konstantem E_A einander parallel.

5. Gegenüber der Abbildung mit langsamen Elektronen mit dem Immersionsobjektiv ergibt sich ein neuer Feldverlauf, der diskutiert wird.

6. Es wird gezeigt, daß man unzusammenhängende Objekte mit dem Immersionsobjektiv abbilden kann.

Vorliegende Arbeit wurde 1935 im Rahmen einer Dissertation im Physikalischen Laboratorium des AEG-Forschungsinstituts auf Anregung von Herrn Dr. Brüche durchgeführt.

Berlin-Reinickendorf, im Februar 1936.

(Eingegangen 19. Februar 1936)